

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL  
UNIVERSITÄT STUTTGART

LUCIANO ÁVILA

REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR  
COMPOSTOS ORGANOCLORADOS (PCE/TCE) ATRAVÉS DO USO DE CARVÃO  
ATIVADO E PERMANGANATO DE POTÁSSIO

CURITIBA

2012

LUCIANO ÁVILA

REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR  
COMPOSTOS ORGANOCLORADOS (PCE/TCE) ATRAVÉS DO USO DE CARVÃO  
ATIVADO E PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente  
Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da  
Universidade Federal do Paraná, Serviço Nacional  
de Aprendizagem Industrial/PR e *Universität  
Stuttgart*.

Orientador: Prof. Dr. Jörg Metzger  
Co-orientadoras: Prof. Me. Marielle Feilstrecker  
Prof. Dra. Patrícia Charvet

CURITIBA  
2012

## FICHA CATALOGRAFICA

Ávila, Luciano

Remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos organoclorados (PCE/TCE) através do uso de carvão e permanganato de potássio / Luciano Ávila. – Curitiba, 2012.

88 f. : il.; 30 cm

Dissertação (Mestrado Profissional) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial em parceria com o SENAI-PR e *Universität Stuttgart*, Alemanha.

Orientador: Prof. Dr. Jörg Metzger

Co-orientadores: Profa. Me. Marielle Feilstrecker e Profa. Dra. Patricia Charvet.

1. Águas subterrâneas. 2. PCE. 3. TCE. 4. Carvão ativado. 5. Organoclorados.

I. Metzger, Jörg. II. Feilstrecker, Marielle. III. Charvet, Patricia. IV. Título.

CDU 551.444

## TERMO DE APROVAÇÃO

LUCIANO ÁVILA

### REMEDIÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR COMPOSTOS ORGANOCLORADOS (PCE/TCE) ATRAVÉS DO USO DE CARVÃO ATIVADO E PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com SENAI-PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a):

  
Prof. Dr. JÖRG WOLFGANG METZGER  
MAUI/Stuttgart

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. VALMA BARBOSA MARTINS  
UTFPR

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. MARGARTE CASAGRANDE LASS ERBE  
DEQ/UFPR

  
Prof(a). Dr(a). MARGARETE CASAGRANDE LASS ERBE  
Coordenadora do TC/MAUI-UFPR

  
Curitiba, 30 de outubro de 2012.

## AGRADECIMENTOS

A minha família e em especial a minha filha Maria Eduarda pela sua compreensão silenciosa, nos momentos distantes que estive na Alemanha, assim como na minha ausência para os estudos durante os finais de semana.

Aos meus colegas de Mestrado, especialmente Rosangela Handa por sua companhia em Stuttgart.

Ao SENAI/CIC-CETSAM, por ter feito parte da minha experiência profissional, principalmente ao laboratório, pela dedicação, interesse nos ensaios analíticos das amostras processadas para este trabalho.

Aos docentes do ISWA, Dr<sup>a</sup> Daniela Neuffer, Dr. Uwe Menzel e Dr. Klaus Fischer, pelos anos de trabalho conjunto, que na construção parceira entre o SENAI/CIC-CETSAM e a *Universität* Stuttgart, resultou na criação do Curso de Mestrado MAUI.

A equipe de laboratório do departamento do ISWA, pelo apoio, atenção, e ensinamentos ao longo da minha estadia em Stuttgart, em especial a Frau Gebauer.

Ao meu orientador Jörg Metzger, pela amizade, apoio e condução dos experimentos laboratoriais.

As ex-colegas e atuais representantes do SENAI/PR no MAUI, a Dr<sup>a</sup> Patricia Charvet, e especialmente a Me. Marielle Feilstrecker, pela postura profissional na coordenação do curso, apoio e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos proprietários do terreno pela disponibilidade e autorização do uso das informações.

## RESUMO

Este trabalho aborda os estudos realizados para remediação de águas subterrânea contaminada principalmente por tetracloroeteno (PCE) e tricloroeteno (TCE) no terreno de uma antiga indústria química. O desenvolvimento foi em três etapas distintas: remediação através da adsorção em carvão ativado; escala laboratorial para avaliação da degradabilidade dos compostos PCE/TCE com permanganato de potássio; e por fim aplicação de permanganato diretamente no freático na área da empresa. A remediação no terreno consistiu através de bombeamento da água subterrânea de nove poços, passando por uma coluna de carvão ativado. Na escala laboratorial foram realizados experimentos com amostras sintéticas e originais do poço de monitoramento de maior contaminação. A contaminação inicial diagnosticada era de 89.234 µg/L de PCE e 65.567 de TCE. O emprego do permanganato ocorreu durante 10 campanhas de aplicação diretamente nos poços mais contaminados, em concentrações de 1, 4 e 10%. A adsorção em carvão ativado granular foi muito eficiente nos primeiros dez meses de operação obtendo uma remoção de 95% de PCE e 90% de TCE. O uso de permanganato em escala laboratorial foi muito eficiente para TCE e de difícil contato com o PCE. A aplicação em campo do permanganato, comprovou a necessidade de injeção sob pressão, a fim de aumentar o raio de influência do oxidante em solos argilosos. Os resultados obtidos comprovaram o êxito do tratamento de águas subterrâneas contaminadas com PCE/TCE mediante processos de oxidação com permanganato (*in situ*) e adsorção em carvão ativado granular (*on site*).

Palavras-chave: PCE; TCE, remediação, carvão ativado e oxidação *in-situ* com permanganato.

## ABSTRACT

The present study was on the remediation of groundwater contaminated mainly by tetrachloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE), in an area of an old chemical industry. The development was in three distinct steps: remediation through activated carbon, laboratory studies to evaluate the degradability of PCE/TCE with potassium permanganate and use of potassium permanganate directly on groundwater in the industry's area. The on-site remediation involved the pumping of groundwater from nine wells through an activated carbon column. Laboratory scale experiments were carried out with synthetic and original samples taken from the most contaminated monitoring well. The initial contamination diagnosed was of 89.234 µg/L for PCE and of 65.567 µg/L for TCE. The potassium permanganate was applied directly in the most contaminated wells in ten campaigns and in concentrations that varied from 1,4 to 10%. The granulated activated carbon adsorption was very efficient in the first months of operation and reached a removal of 95% of PCE and of 90% of TCE. The use of potassium permanganate was efficient for TCE removal but non effective for PCE. During the on-site applications it was concluded the need for pressurized injection and that there is a limit on the influence radius of the oxidant in clay soils. The results obtained were successful on the treatment of groundwater contaminated by PCE and TCE through granulated activated carbon and potassium permanganate oxidation.

Keywords: PCE; TCE, remediation, activated charcoal, permanganate *in-situ* oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – NÚMERO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR GRUPO DE CONTAMINANTES. ....	16
FIGURA 2 – SIMULAÇÃO DO VAZAMENTO DE SOLVENTES HALOGENADOS. .	21
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DESALOGENAÇÃO REDUTIVA DO TCE.....	25
FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PCE. ....	25
FIGURA 5 – IMAGEM DE SATÉLITE COM DESTAQUE DO TERRENO DA EMPRESA EM AMARELO.....	35
FIGURA 6 – PERIFS GEOLÓGICO E CONSTRUTIVO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO, PM-08 E PM-05.....	39
FIGURA 7 – PLUMA DE CONTAMINANTES DISSOLVIDOS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA ATRAVÉS DO MAPEAMENTO DE ISOCONCENTRAÇÕES DE PCE (GRADIENTE DE CORES). ....	40
FIGURA 8 – VISTA GERAL DO TERRENO EM CORTE, COM VISUALIZAÇÃO DA LOCALIZAÇÃO E PROFUNDIDADE DOS POÇOS DE MONITORAMENTO.....	43
FIGURA 9 – VISTA GERAL DO CONTAINER, INSTALADO JUNTO À ANTIGA ÁREA DESTINADA À LAVAGEM DE BOMOBONAS PLÁSTICAS. ....	45
FIGURA 10 – VISTA INTERNA DO CONTAINER: (a) PAINEL ELÉTRICO; (b) TANQUES DE CARVÃO ATIVADO E FILTRO DE BRITA.....	47
FIGURA 11 – TANQUES DE RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA TRATADA, USADOS NO PROCESSO DE RETROLAVAGEM. ....	48
FIGURA 12 – AMOSTRA ORIGINAL DO PM-05, SOB AGITAÇÃO. ....	49
FIGURA 13 – EQUIPAMENTO DE CROMATOGRAFIA UTILIZADO PARA ANÁLISES DE VOCs NO LABORATÓRIO DO ISWA.....	50
FIGURA 14 – PROCEDIMENTO DE RETIRADA DE ALÍQUOTAS DE SOLUÇÃO DE PERMANGANATO, E BALÕES VOLUMÉTRICOS UTILIZADOS PARA DILUIÇÃO. ....	52
FIGURA 15 – SEQUÊNCIA ANALÍTICA PARA AMOSTRAS SINTÉTICA E ORIGINAL – (A) FRASCARIA CONTENDO AMOSTRAS; (B)	



DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS; (C) AMOSTRA FINAL PARA ANÁLISE NO FRASCO <i>HEAD SPACE</i> .....	54
FIGURA 16 – INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO NO PM-05.....	57
FIGURA 17 – (A) COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-11 (B) COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-12.....	58
FIGURA 18 – COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-01.....	59
FIGURA 19 – COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-05/08.....	59
FIGURA 20 – DEGRADAÇÃO DO TCE EM 90 MINUTOS NA AMOSTRA SINTÉTICA (TESTE 1).....	63
FIGURA 21 – RESULTADO EM AMOSTRAS DUPLICATAS COM A DOSAGEM DE 0,1% DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO (TESTE 2).....	64
FIGURA 22 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTÉTICAS CONTENDO MISTURAS DE PCE/TCE (TESTE 3). ....	65
FIGURA 23 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS EM DUPLICATA PARA MISTURA PCE/TCE (TESTE 4).....	66
FIGURA 24 – RESULTADOS DA DEGRADABILIDADE DA AMOSTRA ORIGINAL COM 1% DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO (TESTE 5). ....	67
FIGURA 25 – RESULTADO DA AMOSTRA ORIGINAL DURANTE TRÊS SEMANAS DE CONTATO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO (TESTE 6). ....	68
FIGURA 26 – COMPORTAMENTO DO PCE E TCE JUNTO AO PM-05 COM APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO.....	69
FIGURA 27 – COMPORTAMENTO DO PCE E TCE JUNTO AO PM-08 COM APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO.....	71
FIGURA 28 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PCE NOS POÇOS JUSANTES. ....	72
FIGURA 29 – VARIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO TCE JUNTO AOS POÇOS JUSANTES. ....	73
FIGURA 30 – (A) COMPORTAMENTO DOS VOCs NO PONTO DE APLICAÇÃO – PM-05, (B) COMPORTAMENTO DOS VOCs NO PONTO DE APLICAÇÃO – PM-08. ....	75
FIGURA 31 – (A) COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS NO POÇO PM-01, (B) COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS NO POÇO PM-11. ....	76
FIGURA 32 – COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS NO POÇO PM-12.....	76

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – LISTA DE VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA – RESOLUÇÃO CONAMA 420/09. ....	18
QUADRO 2 – VALORES DE REFERÊNCIA PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA DA CIDADE DE CURITIBA. ....	18
QUADRO 3 – PROPRIEDADES BÁSICAS DOS COMPOSTOS PCE E TCE. ....	20
QUADRO 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO. ....	27
QUADRO 5 – PROCEDIMENTO DE PREPARO INDIVIDUALIZADO POR AMOSTRA PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA. ....	53
QUADRO 6 – DESCRIÇÃO DOS TESTES DAS AMOSTRAS SINTÉTICA E ORIGINAL COM DIFERENTES DOSAGENS DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO. ....	54
QUADRO 7 – INFORMAÇÕES E DADOS CONSTRUTIVOS DOS POÇOS DE MONITORAMENTO. ....	55
QUADRO 8 – DADOS DAS CAMPANHAS DE APLICAÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO NOS POÇOS DE INJEÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO. .....	56

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – INFORMAÇÕES TOPOGRÁFICAS DO TERRENO COM RELAÇÃO AOS POÇOS.....	37
TABELA 2 – RESULTADO DE CAMPO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICO.....	61
TABELA 3 – RESULTADOS OBTIDOS NO LABORATÓRIO.....	62
TABELA 4 – RESULTADO DA MISTURA PCE/TECE COM APLICAÇÃO DE 0,1% DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO.....	66
TABELA 5 – RESULTADOS COM AMOSTRAS ORIGINAIS DE PCE/TCE (TESTE 5).....	67
TABELA 6 – RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTASSIO NO PM-05.....	69
TABELA 7 – RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE PERMANGANATO JUNTO AO PM-08.....	70
TABELA 8 – EFEITO DO PERMANGANATO SOBRE O PCE JUNTO AOS POÇOS JUSANTES.....	72
TABELA 9 – RESULTADO DE TCE NOS POÇOS JUSANTES.....	73

## LISTA DE SIGLAS

BTXE	—	Benzeno, Tolueno e Etilbenzeno.
CETESB	—	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
CONAMA	—	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
COVs	—	Contaminação em solo.
CV	—	Cloreto de Vinila.
DCE	—	Dicloroeteno.
DCM	—	Diclorometano.
DNAPLs	—	<i>Dense Non- Aqueous Phase Liquid</i> (Compostos de Fase Líquida Densa Não Aquosa).
DOS	—	Demanda de Oxidante do Solo.
DQO	—	Demanda Química de Oxigênio.
Eh	—	Potencial Redox.
ETE	—	Estação de Tratamento de Efluentes.
ISCO	—	<i>In situ Chemical Oxidation</i> (Oxidação Química <i>in situ</i> ).
ISWA	—	<i>Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft</i> (Instituto de Engenharia Sanitária, Qualidade de Água e Gestão de Resíduos Sólidos).
$K_d$	—	Coeficiente de distribuição.
$K_{oc}$	—	Coeficiente de carbono orgânico.
$K_{ow}$	—	Coeficiente de partição octanol – água.
PCE	—	Percloroetileno.
pH	—	Potencial hidrogeniônico.
PP	—	Polipropileno.
ppb	—	Parte por bilhão.
ppm	—	Parte por milhão.
PM	—	Poços de monitoramento.
PVC	—	Policloreto de vinil.
SENAI/ CIC	—	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial / Cidade Industrial de Curitiba.
SMMA	—	Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Curitiba.
TCE	—	Tricloroeteno.

TCA — Tricloroetano.

VOCs — *Volatile organic compounds* (Compostos Orgânicos Voláteis).

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1	OBJETIVOS .....	14
1.1.1	Objetivo geral .....	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>15</b>
2.1	CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	15
2.1.1	Presença de compostos orgânicos em águas subterrâneas .....	15
2.1.2	Legislação sobre áreas contaminadas .....	16
2.2	CARACTERÍSTICAS DO PERCLOROETILENO (PCE) E TRICLOROETENO (TCE).....	19
2.2.1	Propriedades físico-químicas .....	19
2.2.2	Aspectos toxicológicos do PCE e TCE .....	22
2.2.3	Mecanismo de transporte dos compostos organoclorados no solo e água subterrânea .....	23
2.2.4	Metabolismo de degradação do PCE e TCE .....	24
2.3	PROPRIEDADES DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO .....	26
2.4	PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO EMPREGADA PARA PCE E TCE.....	27
2.4.1	Adsorção em carvão ativado .....	29
2.4.2	Processo <i>in situ</i> (ISCO) - oxidação química .....	30
<b>3</b>	<b>ESTUDO DE CASO .....</b>	<b>34</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	34
3.2	AVALIAÇÃO PRELIMINAR – LEVANTAMENTO HISTÓRICO DA ÁREA....	35
3.3	INVESTIGAÇÃO CONFIRMATÓRIA.....	36
3.3.1	Atividades de sondagem – descrição da geologia local .....	37

3.3.2	Poços de monitoramento - estudos hidrogeológicos da área .....	37
3.3.3	Caracterização da contaminação .....	38
3.4	INVESTIGAÇÃO DETALHADA E INVESTIGAÇÃO PARA REMEDIAÇÃO .....	38
3.4.1	Poços de monitoramento adicionais .....	38
3.4.2	Delimitação da pluma de contaminantes .....	40
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
4.1	SISTEMA DE REMEDIAÇÃO – ADSORÇÃO DE CARVÃO ATIVADO .....	42
4.1.1	Poços de bombeamento .....	43
4.1.2	Caracterização do sistema de remediação .....	44
4.1.3	Monitoramento da remediação .....	48
4.2	ESCALA LABORATORIAL .....	49
4.2.1	Caracterização de parâmetros físico-químicos da amostra do PM-05 .....	49
4.2.2	Formulação de amostras sintéticas .....	50
4.2.3	Preparo das soluções de permanganato de potássio .....	51
4.2.4	Determinação analítica de PCE e TCE .....	52
4.3	APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO NO TERRENO DA EMPRESA .....	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
5.1	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO – MONITORAMENTO DA REMEDIAÇÃO .....	58
5.2	ESCALA LABORATORIAL .....	60
5.2.1	Caracterização físico-química da amostra do PM-05 .....	60
5.2.2	Resultados com permanganato de potássio .....	62
5.3	APLICAÇÃO DE PERMANGANTO DE POTÁSSIO NA ÁREA DE ESTUDO .....	69
5.3.1	Aplicação no poço de monitoramento PM-05 .....	69
5.3.2	Aplicação no poço de monitoramento PM-08 .....	70
5.3.3	Efeito do permanganato de potássio nos poços jusantes .....	72

5.3.4	Efeito do permanganato de potássio em outros contaminantes .....	74
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>80</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico pelo qual o País atravessou no final dos anos 60 e início da década de 70, aliado ao avanço industrial, foi respaldado pela ausência de legislação ambiental específica, tendo como consequência o comprometimento da qualidade do solo e águas subterrâneas. Esta situação foi agravada ainda pelo desempenho de um mercado competitivo onde as questões ambientais somente passaram a ser encarada de uma forma globalizada após alguns encontros do grupo dos países mais evoluídos tecnologicamente no início dos anos 90. Este cenário ainda perdurou por alguns anos, quando as indústrias passaram para uma conduta reativa amparada em legislações e normativas ainda um tanto quanto incipientes (ÁVILA, 2007).

Decorrente de cooperações técnicas internacionais, firmadas em diferentes setores, sobretudo pelo intercâmbio com países como a Alemanha, a última década foi marcada por uma grande retomada no tempo perdido, no que diz respeito ao descaso ambiental. Atualmente, encontram-se disponíveis mapeamentos de áreas contaminadas, legislações específicas, tecnologias de controle e, sobretudo uma disseminação dos riscos que a população está submetida quando exposta ao solo e água contaminada.

A percolação de substâncias nocivas no subsolo e em águas subterrâneas não estão em equilíbrio com a capacidade de auto-purificação e regulação destes ambientes. A contaminação de uma antiga indústria ou depósito de produtos químicos acarreta na formação de um passivo ambiental, pela presença das substâncias perigosas no meio físico (SCHIANETZ, 1999).

Neste contexto, o uso da água subterrânea está condicionado à caracterização de sua qualidade. Uma anomalia ambiental, identificada pela presença de compostos orgânicos, como o percloroetileno (PCE) e tricloroeteno (TCE) pode comprometer não somente a saúde humana, mas como também a imagem e na economia de uma empresa ou do responsável pela área impactada. Estes solventes halogenados muito utilizados no passado pela indústria, principalmente pela sua ação desengraxante em peças metálicas ou vestuários, devido sua densidade específica maior que da água e baixíssima solubilidade, propicia contaminações persistentes e de difícil tratabilidade.

A remediação de águas subterrâneas contendo compostos PCE/TCE requer um conhecimento detalhado do comportamento destas substâncias no aquífero, cujo êxito dependerá das suas características físico-químicas, condicionante geológica do meio afetado e na capacidade de recursos disponíveis para o caso.

Este trabalho abordou uma contaminação existente em um terreno de uma antiga indústria de produtos químicos, caracterizados por compostos orgânicos em elevadas concentrações (soma de mais 100.000 ppb). Neste contexto, foram estudadas, essencialmente duas alternativas tecnológicas de destruição destes contaminantes ou redução da contaminação para riscos aceitáveis que são: bombeamento e tratamento mediante adsorção em carvão ativado (*on site*) e oxidação por meio de injeção de permanganato de potássio no freático (*in situ*).

No estudo de caso, visando à caracterização da área foram executadas todas as etapas preconizadas na Resolução CONAMA Nº 420/09, sendo: Avaliação Preliminar, Investigação Confirmatória, Investigação Detalhada, Avaliação de Risco e Remediação. Esta dissertação, no entanto não aborda a Avaliação de Risco. Este fato justifica-se, pois ao término da Investigação Confirmatória, o único receptor possivelmente afetado já havia sido remobilizado, eliminando desta forma qualquer risco à saúde humana. Para melhor entendimento, destaca-se que somente a contaminação da água subterrânea foi estudada e tratada pelas alternativas mencionadas. A concentração de permanganato de potássio e o comportamento reacional com PCE/TCE foram estudados experimentalmente no laboratório da Universidade de Stuttgart na Alemanha e posteriormente aplicado na área interesse.

O complexo mecanismo de transporte do PCE/TCE no aquífero associado à escassez resultados exitosos por métodos convencionais de bombeamento remetem para Oxidação Química como uma alternativa exequível, menos evasiva e com respostas satisfatórias a curto e médio prazo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a remediação do PCE e TCE através do emprego de carvão ativado, assim como estudar os efeitos no permanganato de potássio quando injetado diretamente nos poços de monitoramento.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a eficiência do carvão ativado no sistema de remediação;
- b) Verificar em escala laboratorial a degradabilidade do PCE/TCE pela reação com permanganato de potássio;
- c) Analisar o efeito do permanganato de potássio nos poços de injeção, assim como nos poços jusantes;
- d) Avaliar o efeito da injeção do permanganato de potássio na degradabilidade de outros contaminantes presentes em água subterrânea.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

#### 2.1.1 Presença de compostos orgânicos em águas subterrâneas

A origem das contaminações de solo e água subterrânea está relacionada à falta de conhecimento, do histórico das atividades produtivas no passado, assim como ausência de procedimentos seguros no manuseio de produtos químicos e substâncias perigosas. A ocorrência de uma área contaminada pode trazer muitos problemas à saúde humana, comprometendo a qualidade dos mananciais, restrição ao uso do solo, e, além de tudo, a desvalorização do terreno impactado (CETESB, 2007).

Durante o período de 2001 até 2008, o Ministério da Saúde realizou um estudo que culminou na identificação de 2.527 áreas no Brasil que estão com solo contaminado por produtos químicos. Este levantamento foi fundamentado por bancos de dados de prefeituras e estados da Federação.

A contaminação da água subterrânea por produtos químicos orgânicos vem sendo uma grande preocupação, uma vez que estes utilizam a mesma para consumo. Foram detectados, pesticidas e herbicidas em concentrações na ordem de ppb (parte por bilhão), em poços de captação de pequena profundidade nos Estados Unidos. Contudo, contaminantes orgânicos típicos dos suprimentos de águas subterrâneas mais importantes, do ponto de vista de toxicidade, são os solventes clorados, especialmente tricloroetano (TCE), percloroetileno (PCE), e os hidrocarbonetos derivados de petróleo como, BTXE- benzeno, tolueno e etilbenzeno (BAIRD, 2002).

O levantamento realizado pela CETESB, os principais contaminantes encontrados em áreas contaminadas são compostos orgânicos. Os principais grupos de contaminantes encontrados nestas áreas contaminadas foram: combustíveis líquidos, solventes aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e solventes halogenados (CETESB, 2011).

A FIGURA 1 ilustra os números levantados no estado de São Paulo, até o ano de 2011, em função dos principais grupos de contaminantes.

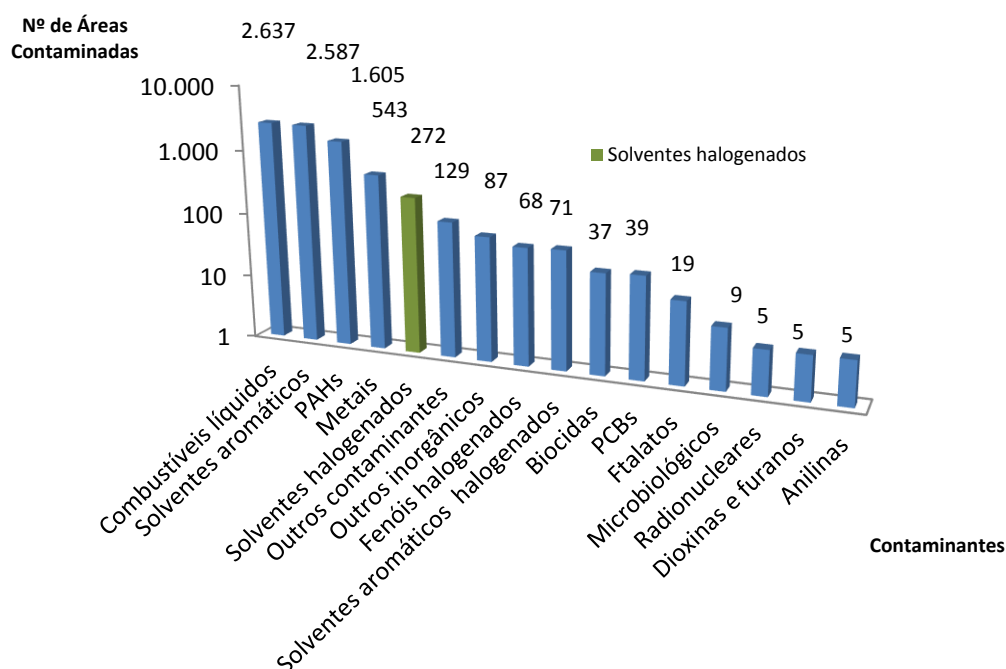


FIGURA 1 – NÚMERO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR GRUPO DE CONTAMINANTES.  
 FONTE: Adaptado CETESB, 2011.

Em dezembro de 2011, por meio do cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo, foram registradas 4.131 áreas contaminadas, sendo que 14% são originadas pelo setor industrial. Estes números aumentam ano a ano devido à fiscalização, licenciamento de postos de combustíveis, das fontes industriais, comerciais, e tratamento e disposição de resíduos, bem como o atendimento a acidentes (CETESB, 2011).

### 2.1.2 Legislação sobre áreas contaminadas

A Legislação em âmbito nacional, somente em dezembro de 2009 o Brasil desenvolveu uma orientação federal sobre o assunto, com a publicação da Resolução CONAMA Nº 420/09, que estabelece critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e apresenta diretrizes para o

gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (BRASIL, 2009).

Anteriormente a Resolução CONAMA a regulamentação aplicada ao controle da qualidade de solo e águas subterrâneas estava fundamentado à Lista de Valores Orientadores da CETESB. Através da Decisão de Diretoria de Nº 195-2005, de 23 de novembro de 2005, que entrou em vigor em substituição aos Valores Orientadores de 2001, foi estabelecido novos Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.

A resolução CONAMA Nº 420/09, além de normatizar todas as etapas executivas no gerenciamento de áreas contaminadas, definiu alguns conceitos importantes, que estão abordados neste trabalho. Estas definições são integrantes do texto contido no Art. 6º, que emprega alguns termos técnicos e definições, que são:

**I- Avaliação de risco:** processo pelo qual são identificados, avaliados, e quantificados os riscos à saúde humana ou a bem de relevante interesse ambiental a ser protegido.

**II- Avaliação Preliminar:** avaliação inicial, realizada com nas informações históricas disponíveis e inspeção no local, com objetivo principal de encontrar evidências, indícios ou fatos que permitam suspeitar da existência de contaminação da área.

**III- Bens a Proteger:** saúde e o bem-estar da população; fauna, e a flora, a qualidade do solo, das águas e do ar, os interesses de proteção à natureza/paisagem; a infraestrutura da ordenação territorial e planejamento regional e urbano. A segurança e ordem pública.

**VIII- Investigação confirmatória:** etapa do processo de identificação de áreas contaminadas que tem como objetivo principal confirmar ou não a existência de substâncias de origem antrópicas nas áreas suspeitas, no solo ou nas águas subterrâneas, em concentrações acima dos valores de investigação.

**IX- Investigação detalhada:** etapa do processo de gerenciamento de áreas contaminadas que consiste na aquisição e interpretação de dados na área contaminada sob investigação, a fim de entender a dinâmica da contaminação nos meios físicos afetados e a identificação de cenários específicos de uso e ocupação do solo, dos receptores de riscos existentes, dos caminhos de exposição e das vias de ingresso;

**XIII- Monitoramento:** medição ou verificação, que pode ser contínua ou periódica, para acompanhamento da condição de qualidade de um meio ou das suas características;

**XVII- Remediação:** uma das ações de intervenção para reabilitação para área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção, ou redução de concentrações de contaminantes.

**XVIII- Reabilitação:** ações de intervenção realizadas em uma área contaminada visando atingir um risco tolerável, para o uso declarado ou futuro da área;

**XXII- Valor de Referência de Qualidade-VQR:** é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base na interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

**XXIII- Valor de Prevenção-VP:** e a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que seja capaz de sustentar a suas funções principais de acordo com o art. 3º.

**XXIV- Valor de Investigação-VI:** é a concentração de determina substância no solo ou água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, direto ou indireto, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.”

O QUADRO 1 apresenta os valores orientadores para solo e água subterrânea, previstos na Resolução CONAMA Nº 420/09, para o PCE e TCE.

Substâncias	Solo (mg/kg-peso seco)					Água Subterrânea (µg/L)
	Referência de Qualidade	Prevenção	Investigação			Investigação
			Agrícola Max.	Resid.	Industrial	
PCE	N.A	0,0078	7	7	22	40
TCE	N.A	0,054	4	5	13	70

QUADRO 1 – LISTA DE VALORES ORIENTADORES PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA – RESOLUÇÃO CONAMA 420/09.

FONTE: Adaptado de BRASIL, 2009.

Os valores de referência de qualidade de solo e água subterrânea para a cidade de Curitiba estão definidos através do Decreto Municipal Nº 1.190/04 de 14 de dezembro de 2004. Os valores para PCE e TCE, estão apresentados no QUADRO 2 e ilustram de forma similar a avaliação comparativa com a Lista de Valores da CETESB, reportado no QUADRO 1.

Substâncias	Valores de Referência				
	Uso solo			Águas Subterrâneas (µg/L)	
	Solo (mg/kg)				
	Residencial/APA	Comercial/Serv	Industrial	Res/APA/Com/Serv	Industrial
PCE	1	1	10	40	40
TCE	10	10	30	70	500

QUADRO 2 – VALORES DE REFERÊNCIA PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA DA CIDADE DE CURITIBA.

FONTE: DECRETO MUNICIPAL Nº 1.190/04.

Os valores de Curitiba, como apresentado no QUADRO 2 existem dois cenários para o enquadramento quanto à qualidade de água subterrânea, sendo os mais restritivos para os cenários residenciais, áreas de proteção ambiental, comercial e serviços. Já o cenário industrial possui valores mais tolerantes, quanto à detecção de uma anomalia ambiental. Referente aos valores para solo observa-se na Lista de Curitiba a ausência de Valores de Referência de Qualidade (VRQ).

## 2.2 CARACTERÍSTICAS DO PERCLOROETILENO (PCE) E TRICLOROETENO (TCE)

### 2.2.1 Propriedades físico-químicas

Tricloroeteno (TCE) é um composto orgânico, hidrocarboneto alifático halogenado, com propriedades de solvente, sendo um agente desengordurante, muito empregado como um dos ingredientes nas indústrias em soluções de limpeza (FISCHER; ROWAN; SPALDING, 1987). A densidade de uma substância é referenciada por água pura, que é comumente definida como sendo de 1 g/mL. O PCE e o TCE são mais pesados do que a água e, portanto, na ocorrência de um derrame de magnitude será propenso a se mover para baixo através da porosidade do solo. Ao entrar em contato com o aquífero formam uma fase líquida não aquosa mais densa que a água *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (DNAPL), e ainda serão particionados como um rastro de residual de saturação para cotas inferiores das águas subterrâneas (RUSSELL; MATHEWS; SEWELL, 1992).

Os DNAPLs estão presentes em muitas áreas onde foram dispostos resíduos perigosos. Devido à influência de diversos fatores, o transporte e rota de infiltração dos DNAPLs são muito complexos, consequentemente podem ser um fator limitante na remediação de áreas contaminadas. O mecanismo de transporte dos DNAPLs, decorrentes de um derramamento, é determinado em função das características do meio subsuperficial e de suas propriedades físico-químicas (HULLING e WEAVER,



1991). Além do PCE, outros solventes clorados também formam esta mesma fase, como 1,1,1 – tricloroetano (TCA), diclorometano (DCM) e o tricloroetano (TCE).

O QUADRO 3 apresenta as principais propriedades físico-química do PCE e TCE, que devem ser consideradas para uma contaminação ambiental.

Nome Composto	Tetracloroetano (PCE)	Tricloroetano (TCE)
Nº CAS	127-18-4	79-01-6
Fórmula	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>
Peso Molar (g/mol)	165,8	131,5
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,63	1,46
Ponto de Ebulição (°C)	121,4	86,7
Ponto de Fusão (°C)	-22,3	-84,7
K <sub>oc</sub> (mL/g)	364	126
K <sub>d</sub> (mL/g)	3,64	1,26
Solubilidade a 25 °C	200	1100
Constante de Henry (H) (atm.m <sup>3</sup> /mol) a 25 °C	0,0174	0,00937
Pressão de Vapor (mmHg) a 25 °C	18,5	69
Coefficiente de difusão na água (cm <sup>2</sup> /s)	0,0000082	0,0000091

QUADRO 3 – PROPRIEDADES BÁSICAS DOS COMPOSTOS PCE E TCE.

FONTE: Adaptado de CUNHA, 2010 e RUSSELL; MATHEWS; SEWELL, 1992.

A avaliação se o composto possui maior ou menor tendência de particionar em fase dissolvida na água do que adsorvido na matriz solo, deve ser considerado o parâmetro K<sub>ow</sub> (coeficiente de partição octanol-água). A ocorrência de valores baixos deste parâmetro significa que o processo de dissolução em água está acentuado, facilitando a mobilidade do composto no aquífero (BEAR, 1979).

Na comparação entre o PCE e o TCE, verifica-se que a molécula mais densa (PCE) apresenta uma maior tendência em adsorver-se no solo, pois possui um valor de K<sub>ow</sub> de 2511. Diferentemente, o TCE por apresentar um valor de K<sub>ow</sub> de 263, tem

como característica maior facilidade de se dissolver na água (PANKOW e CHERRY, 1996).

O  $K_{oc}$  que é o coeficiente de partição fundamentado no carbono orgânico, assim como o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), representam a característica do composto em particionar no solo, de forma a ficar adsorvido na matéria orgânica, no entorno do material geológico (grãos de areia/argila). Sendo assim, quando se tem um valor baixo de  $K_{oc}$ , menor será a quantidade de contaminante existente no solo e consequentemente maior deve ser sua concentração na água. A comparação entre os valores  $K_{oc}$  dos compostos apresentadas no QUADRO 3, indicam que o TCE possui uma maior tendência em se dissolver na água do que o PCE (PANKOW e CHERRY, 1996).

A FIGURA 2 ilustra a simulação de um vazamento de solvente halogenado acondicionado em tambores metálicos, tendo decorrido um longo período de tempo.

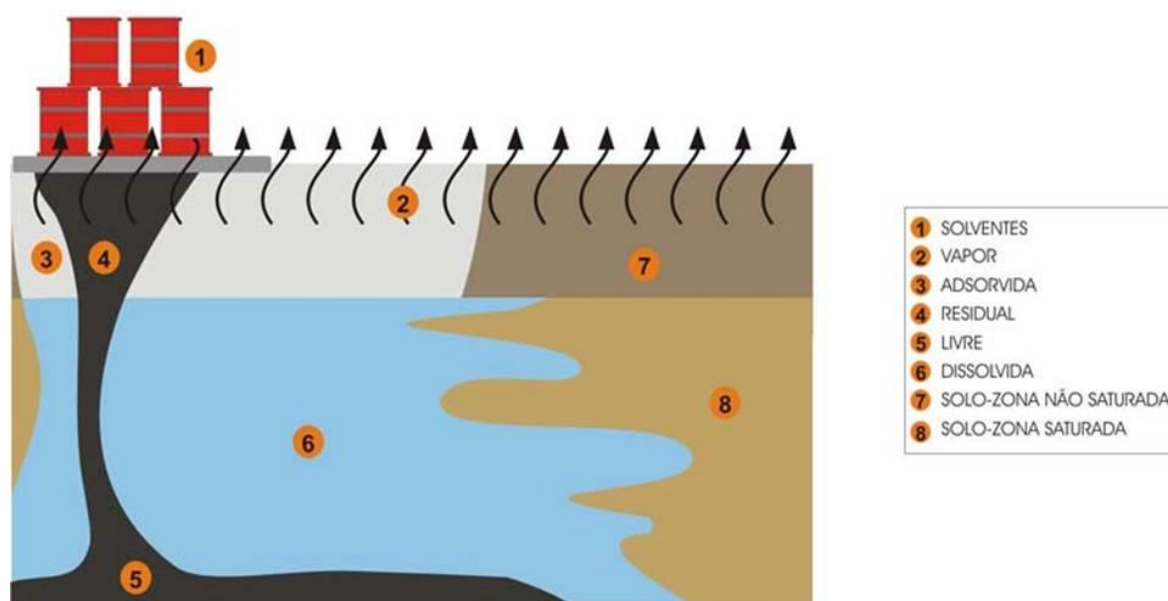


FIGURA 2 – SIMULAÇÃO DO VAZAMENTO DE SOLVENTES HALOGENADOS.  
FONTE: Adaptado de NOBRE; NOBRE, 2003.

Na FIGURA 2 está explicitado que o solvente flui e migra verticalmente, contaminando o solo e águas subterrâneas. Devido sua densidade ser maior que a água, o mesmo terá seu transporte interrompido somente quando interceptar uma estrutura geológica de características impermeáveis. Durante sua infiltração o composto orgânico (solvente), particiona-se em diferentes fases, como demonstra a

FIGURA 2, vapor, adsorvida, residual, dissolvida e livre, que é produto puro. Todas estas fases representam um risco, e devem ser removidas durante um processo de remediação.

No caso de exposição ao ser humano por meio da inalação e do contato dérmico de solventes, o que consequentemente afeta o risco à saúde humana, podem ser monitorados através dos valores da constante de Henry e Pressão de Vapor, que representam a volatilidade do composto (EPA, 1999).

### 2.2.2 Aspectos toxicológicos do PCE e TCE

Na existência de trabalhadores de obra, ou receptores vizinhos de área contaminada por PCE/TCE, as vias de exposição mais significativas são inalação de vapores e o contato dérmico. A concentração máxima total aceitável, para seres humanos, no caso de ingestão de água, alimentos e inalação de ar é estimada entre 113, e 144 µg/dia. Estudos comprovados quanto à exposição humana a efeitos agudos podem ocorrer a uma concentração de 0,14 mg/L de PCE. No caso de um receptor, o contato dérmico causa irritações na pele. A reversibilidade do efeito adverso ocorre quando cessada a exposição. No entanto, uma determinada concentração ainda permanecerá nos tecidos, devido à baixa taxa de excreção destas substâncias pelo organismo humano. Inexistem informações e relatos conclusivos quanto à carcinogenicidade do percloroetileno (CETESB, 2001).

Durante o processo industrial que realiza desengraxes de peças, foi estudado que a maior exposição deste contaminante ocorre por inalação dos trabalhadores, fundamentalmente em ambientes abertos. Neste sentido, o fígado é o órgão afetado diretamente pelo TCE. No caso de uma exposição a uma superdosagem, os sintomas são sempre vinculados ao sistema nervoso central, sendo que dores de cabeça e taquicardia também foram observados. Outro efeito do tricloroeteno são analgesia e anestesia. Quanto à carcinogenicidade ainda não se tem estudos conclusivos (EPA, 1999).

### 2.2.3 Mecanismo de transporte dos compostos organoclorados no solo e água subterrânea

Conforme Pankow e Cherry (1996), o mecanismo pelo qual os compostos dissolvidos (solutos) são transportados através do movimento realizado pela água é o processo de advecção. Através deste processo a pluma (composto dissolvido) de contaminação de tetracloroetano é transportada através dos aquíferos.

A velocidade teórica linear média que um fluido pode ter na subsuperfície pode ser determinada pela equação (1)

$$V = K.i/Ne \quad (1)$$

Onde,

V = velocidade linear média da água subterrânea (cm/s);

K = condutividade hidráulica (cm/s);

Ne = porosidade efetiva (%);

i = gradiente hidráulico (m/m).

Este cálculo é baseado em teoria, não é considerada a resistência provocada pelas forças de capilaridade existente em um fluxo com múltiplas fases, onde há uma mistura entre um composto imiscível em água e mais denso (PCE), a própria água e o solo (MACKAY *et al.*, 1986).

Uma parte do PCE que é dissolvida na água (pluma) é transportada através da advecção, podendo-se assumir então a velocidade média linear dessa pluma como igual à velocidade média da água subterrânea. Entretanto, como parte da massa de PCE existente na pluma é adsorvida pelo solo, ocorre um retardo nesta velocidade com relação à velocidade da água (MACKAY *et al.*, 1986).

Segundo Fetter (1994), a equação (2) pode ser empregada para determinar a velocidade:

$$V_c = V_x/[1+(p/n). (K_d)] \quad (2)$$

Onde,

$V_c$  = velocidade média da pluma do soluto (m/dia);

$V_x$  = velocidade média da água subterrânea;

$K_d$  = coeficiente de adsorção (L/kg);

$\rho$  = densidade do solo (kg/L);

$n$  = porosidade do solo (%).

Os solutos, tais como os cloretos, não são adsorvidos pelo solo, então não sofrem nenhum retardo em sua velocidade, portanto se movem com a mesma velocidade que a água. Já a velocidade média do PCE tende a ser menor que a da água devido à adsorção da pluma no solo. (PANKOW E CHERRY, 1996).

#### 2.2.4 Metabolismo de degradação do PCE e TCE

O PCE é extremamente estável e quase não reage com as hidroxilas da água subterrânea, aumentando sua meia vida na subsuperfície. Quando isso ocorre o composto é chamado de recalcitrante (PANKOW e CHERRY, 1996).

Quando os compostos clorados sofrem modificações químicas em suas estruturas na presença de água subterrânea, muitas vezes pode ocasionar mudanças físico-químicas nesses compostos, e se não há intervenção humana é chamado de atenuação natural. Neste processo pode ocorrer a redução de massa, de toxicidade, de mobilidade, de volume e de contaminantes no solo ou na água subterrânea (CUNHA, 2010).

Os processos de decloração mais comuns são: decloração oxigenolítica, que ocorre em condições aeróbias onde o cloreto é substituído por uma hidroxila derivada da água; a decloração redutiva que ocorre principalmente em ambientes anaeróbios em que o cloreto é substituído pelo hidrogênio e a eliminação do cloro (CUNHA, 2010).

A FIGURA 3 ilustra que na ocorrência de um vazamento de um solvente halogenados como o TCE, o mesmo sofrerá reações de degradação natural e formação de subprodutos intermediários. Este mecanismo de subprodutos (metabólitos) dependerá das condições de disponibilidade de oxigênio e matéria orgânica do meio.

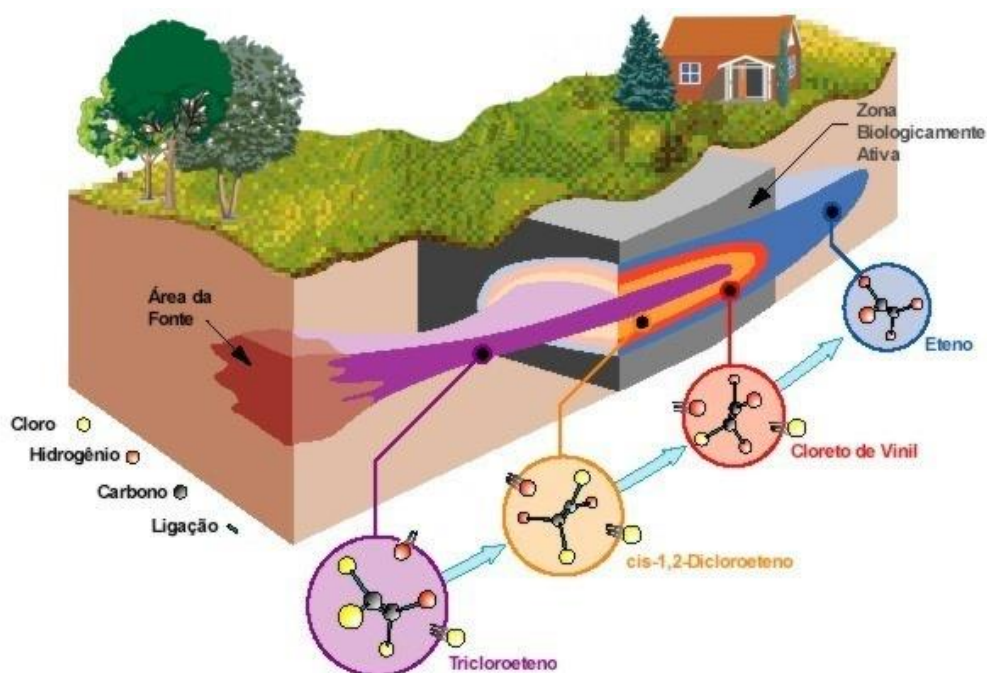


FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DESALOGENAÇÃO REDUTIVA DO TCE.  
 FONTE: Adaptado PANKOW E CHERRY, 1996.

O TCE em subsuperfície sofre atenuação natural através do processo de decloração redutiva, conforme observa-se na FIGURA 3. Esse processo consiste na retirada gradual dos átomos de cloro da molécula do PCE. A degradação do PCE pode ocorrer em ambiente anaeróbico, onde algumas bactérias usam esses compostos clorados para conversão de matéria orgânica. Conforme os átomos de cloro vão sendo removidos, a energia gerada pela molécula é menor, e a sua velocidade de atenuação também diminui. Quanto menor for o grau de cloração menor será a probabilidade de degradação em ambientes aeróbios, e seu oposto também é verdadeiro (PANKOW e CHERRY, 1996).

Na FIGURA 4 apresenta o processo de degradação do PCE com as etapas de redução de cloro das moléculas.

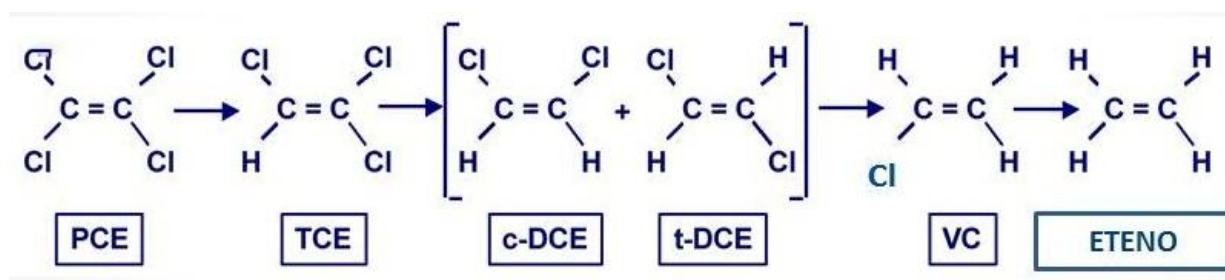


FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PCE.  
 FONTE: Adaptado de PANKOW E CHERRY, 1996.

Uma grande preocupação ambiental é devido à formação de cloreto de vinila (CV) através do processo de decloração do PCE. O CV apresenta um  $K_{oc}$  de 10, já o PCE possui um  $K_{oc}$  de 364, ou seja, o cloreto de vinila tem muito mais afinidade com a água que o PCE possibilitando uma maior mobilidade para esse composto.

Se o processo de biodegradação fosse completo os contaminantes dissolvidos seriam transformados em produtos considerados inócuos como dióxido de carbono, cloretos, metano e água. O processo completo é chamado de mineralização. Porém, como o processo de degradação natural do PCE não é completo gera-se um subproduto que é mais móvel, mais tóxico e mais persistente em subsuperfícies, o cloreto de vinila (CV) (SCIULLI, 2008).

O processo de biodegradação do PCE é importante, pois é um processo de atenuação destrutivo, quando há a redução da concentração dos contaminantes a sua massa também diminui. Os processos de atenuação natural não destrutivos são adsorção, dispersão, diluição por recarga de aquífero e volatilização (CUNHA, 2010).

### 2.3 PROPRIEDADES DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO

O permanganato como oxidante para aplicação na área de meio ambiente existe comumente em duas formas distintas que são: permanganato de sódio ( $\text{NaMnO}_4$ ) e o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). Ambos os tipos possuem potencial de oxidação semelhante e com diferente grau de pureza. O permanganato de potássio é um sal cristalino, que pode ser dissolvido até uma concentração cerca de 40 g/L em água. Especificamente, os custos para aplicação do  $\text{NaMnO}_4$ , são mais elevados do que para o  $\text{KMnO}_4$  (KLAAS *et al.*, 2007).

O QUADRO 4 apresenta as principais características do poder oxidante e de dissolução em água do permanganato de potássio.

Propriedades	Permanganato de Potássio
Fórmula Molecular	KMnO <sub>4</sub>
Massa Molecular	158 g/mol
Densidade	2700 g/L
Solubilidade em água	6,4 g/L
Potencial Redox	+ 1,7 V

QUADRO 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO.  
 FONTE: Adaptado de Klaas *et al.*, (2007).

O KMnO<sub>4</sub> tem grande afinidade com as ligações duplas das cadeias carbônicas, como grupos aldeídos e hidroxilas, por isso possui baixa reatividade com o aquífero durante o processo de oxidação, o que causa um melhor transporte do composto pelos processos advectivos e dispersivos junto ao fluxo de água (SUTHERSAN e PAYNE, 2005).

Quando em um maior tempo de permanência na água, ao contrário dos outros oxidantes, o permanganato de potássio consegue penetrar até em materiais mais resistentes, como o lodo de barro e também o xisto fracionado. Essa característica permite uma maior distribuição do oxidante nos compostos do aquífero (HULLING e BRUCE, 2006). A solubilização do composto é de 40 a 50 g/L para um aquífero na temperatura de 5 a 10°C (HOOD *et al.*, 1999).

## 2.4 PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO EMPREGADA PARA PCE E TCE.

Processos para descontaminação de água subterrânea contendo compostos orgânicos halogenados têm sido relatados nos últimos anos, consequentemente encontram-se disponíveis diferentes técnicas e processos (BANTZ, 1993).

Fundamentalmente, implementa-se um processo de hidráulico (*on-site*), onde a água subterrânea deve ser bombeada para tratamento no local (*pump-and-treat*). Tratamentos *in-situ* também são frequentes, quando ar, água ou substâncias oxidativas-redutoras podem ser inseridos (injetados) no aquífero, tanto para tratamento do solo quanto da água subterrânea (BANTZ, 1993).



O QUADRO 5 apresenta um comparativo entre 4 metodologias de tratamento comumente empregadas para solo e águas subterrâneas contaminados por compostos organoclorados:

Processo	Aplicabilidade	Valores Alvos	Interferentes ao Processo	Observações
<b>Adsorção em carvão ativado (<i>on-site</i>)</b>	Contaminantes solúveis	10-20 µg/L	Concentração do material suspenso Fe < 5 mg/L.	Sensível quanto às variações do fluxo de entrada (concentração, e quantidade). Problemático com diclorometano e cloreto de vinil.
<b>Oxidação Química (<i>in-situ</i>). (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)</b>	< 10 mg/L	< 1-10 µg/L	Carbonatos e Bicarbonatos (<100 mg/L)	Formação de subprodutos, quando ocorrem reações incompletas. Compostos como C-Cl <sub>4</sub> e CCl <sub>3</sub> - CCl <sub>3</sub> , não são oxidáveis.
<b>Air- Stripping (<i>on site</i>)</b>	Contaminantes Solúveis	< 1-10 µg/L	Concentração do material suspenso Fe < 5 mg/L.	Limpeza do ar de entrada necessária
<b>Tratamento Biológico (<i>in-situ</i>)</b>	Casos individuais	Ainda desconhecido	Anaeróbico ou metano trófico para VOCs com baixas degradabilidade.	Na fase inicial, possibilidade de formação de metabólitos perigosos.

QUADRO 5 – PRINCIPAIS TÉCNICAS PARA REMEDIAÇÃO DE VOCS – (COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS).

FONTE: Adaptado de BANTZ, 1993.

A tecnologia de adsorção em carvão ativado e *air stripping*, são sistemas de remediação que consistem basicamente na sucção (bombeamento) da água subterrânea contaminada, seguidos de um processo de filtração, e adsorção, conhecidos como *on site*. No sistema de *air stripping* a massa de contaminante, é transferida para corrente de ar limpo inicialmente injetado na coluna. Posteriormente o ar deve ser purificado, para eliminação dos contaminantes orgânicos. As técnicas de oxidação química e tratamento biológico, chamado de *in situ* tem sido difundido nos últimos cinco anos, como soluções eficientes de custo razoável para áreas contaminadas. Este trabalho, no entanto, será descrito somente as tecnologias de oxidação química com permanganato de potássio e adsorção com carvão ativado.

## 2.4.1 Adsorção em carvão ativado

### 2.4.1.1 Princípio de funcionamento

O carvão ativado é um sólido utilizado para purificar a água com baixas concentrações de compostos orgânicos (BAIRD, 2002).

A aplicação do carvão ativado fundamenta-se na adsorção dos contaminantes na sua superfície. Os contaminantes podem ser tratados na fase gasosa ou líquida. Uma vez saturado (carregado) o carvão ativado pode ser regenerado através de aplicação de vapor ou tratamento químico, e quando contaminado por solventes clorados deve ser incinerado ou destinado em aterro como resíduos perigosos (KERN, 1995).

A remoção de contaminantes pelo carvão ativado é um processo de adsorção física, sendo que a sua área superficial o torna um excelente adsorvente. Nas concentrações de ppm (partes por milhão) normalmente encontradas para contaminantes orgânicos na água, cada grama de carvão pode adsorver um percentual menor de massa molecular de contaminantes como: clorofórmio e dicloroetenos, e massas muito maiores de TCE, PCE e pesticidas (BAIRD, 2002).

A verificação de extremas oscilações na concentração dos compostos na saída do reator pode ser controlada através da instalação de um tanque pulmão. O procedimento de limpeza do carvão ativado é executado através de um tratamento térmico quando o leito filtrante retoma suas funções iniciais com a ativação da fração carbônica. Após a limpeza (regeneração) do carvão ativado obtém uma grande área superficial interna, podendo atingir 400 a 1.500 m<sup>2</sup>/g. Esta grande área é adquirida quando seus finos poros são submetidos ao tratamento interno, para remoção das substâncias voláteis que estavam presentes (DVGW, 1987).

As partículas não solúveis, como matéria em suspensão, trazem consigo o risco de colmatação dos poros do carvão e do filtro. Substâncias como ferro e manganês, além de causarem o risco de entupimento e empedramento, podem também interferir no revestimento da parede do carvão ativado. Então quando isto ocorre o carvão perde sua funcionalidade para estas substâncias. Neste caso, quando

a água está enriquecida destes elementos, a mesma deve ser preliminarmente tratada com filtros de areia e brita para remoção destes materiais (KERN, 1995).

#### 2.4.1.2 Mecanismos de adsorção

Conforme Sinz (1993) diferenciam-se dois tipos de mecanismos de adsorção, que são:

- Adsorção Física, ocorre através da ação de Forças de Van der Waals, causada por uma interação eletrostática e eletrocinética. Neste caso, o contaminante não sofre qualquer alteração na sua estrutura química.
- Adsorção Química: ocorre quando se tem um contato do carvão com uma ligação química. A molécula adsorvida é quimicamente modificada. A adsorção química ocorre para apenas alguns casos especiais. Este mecanismo é dependente das propriedades físico-químicas da substância, assim como das características da superfície do carvão ativado.

#### 2.4.2 Processo *in situ* (ISCO) - oxidação química

Devido ao monitoramento do processo natural ser demorado e com isso remetendo para elevados custos, e também pelo fato desta técnica ser analisada com restrições por alguns órgãos ambientais, cada vez mais opta-se por metodologias químicas de tratamento *in situ*. Esta técnica propicia a redução da massa dos contaminantes, obtendo resultados mais rápidos e exitosos, ainda que os processos naturais sejam menos invasivos (DOLFING *et al.*, 2007).

As primeiras aplicações pilotos com *In Situ Chemical Oxidation* (ISCO) através do permanganato de potássio como meio oxidante foram executados a partir da metade dos anos 90. No levantamento realizado apontou mais de 20 locais, que foram submetidos a este tratamento. Dois casos de aplicação na Europa foram relatados, na Alemanha em 2004 e na Dinamarca em 2002. Outros 30 casos encontram-se em fase de projeto e implantação (KLAAS *et al.*, 2007).

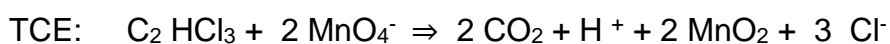
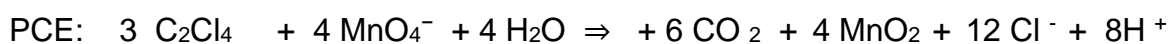
Segundo a CETESB, 2007, os oxidantes mais utilizados para realização de remediações de água subterrânea *in situ*, são:

- a) Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ )
- b) Permanganato de sódio ( $\text{NaMnO}_4$ )
- c) Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- d) Persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8$ )
- e) Ozônio ( $\text{O}_3$ )

#### 2.4.2.1 Reatividade do permanganato de potássio com compostos orgânicos

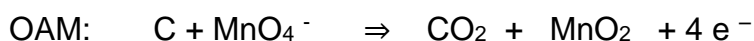
O processo de oxidação química *in situ* é um método muito eficaz de remoção dos compostos clorados como PCE, utilizando oxidantes para auxiliar na reação. A utilização desta técnica é somente realizada quando há compostos clorados nas fases dissolvidas e adsorvidas, possibilitando resultados mais rápidos e custos mais acessíveis (HARTE *et al.*, 2012).

Segundo Yan e Schwartz (2000), embora as reações entre vários contaminantes e o  $\text{KMnO}_4$  sejam totalmente similares, o meio geológico e o aquífero podem tornar os mecanismos de reação complicados. Quando se tem um solo orgânico e uma matriz de inorgânicos oxidáveis, o meio geológico reage com permanganato, desenvolvendo uma reação de degradação completa para os contaminantes orgânicos. As reações de oxidação, quando na presença dos principais contaminantes dissolvidos na água subterrânea, PCE ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), TCE ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ), e DCE ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ), reagem com  $\text{MnO}_4^-$  como demonstrado a seguir:



Em princípio, a permeabilidade do aquífero pode ser reduzida pela precipitação do dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ). Particularmente, em terrenos com elevadas concentrações de contaminantes acumulados, a rápida oxidação dos hidrocarbonetos clorados pode sofrer retardos, os quais consequentemente afetam a eficiência de remediação destas áreas.

As reações que ocorrem entre  $\text{MnO}_4^-$  e a matriz de solo orgânico natural ou materiais oxidáveis presentes no aquífero, são normalmente escritos como:



Estas reações de precipitação do dióxido de manganês, que se explica para oxidação do substrato local (reações com o solo natural), justificam muitas vezes no processo de remediação o reaparecimento de concentrações elevadas de compostos organoclorados.

Os permanganatos oxidam facilmente alquenos clorados dissolvidos, e compostos orgânicos que contém ligação dupla carbono-carbono, assim como grupos de aldeídos e hidroxilas. A reação de oxidação primária com alquenos ocorre espontaneamente através da ruptura da ligação carbono-carbono, quando o pH encontra-se entre 4-8 e temperaturas típicas de águas subterrâneas. Os caminhos desta reação, também se observa que os metabólitos intermediários formados, apresentam um curto tempo de vida. Neste sentido são formados ácidos orgânicos (glicólico e oxálico) que são mineralizados posteriormente para  $\text{CO}_2$  mediante oxidação com  $\text{MnO}_4$  (SEOL; SCHWARTZ; LEE, 2001).

#### 2.4.2.2 Dosagem para injeção de permanganato de potássio

Conforme relataram Eske, Loebmann e Hart (2005), a avaliação da eficiência da oxidação química *in situ*, através do emprego de permanganato de potássio em terrenos industriais está diretamente relacionada à concentração adequada e como a solução do oxidante irá se distribuir de forma uniforme junto à área de interesse. Contudo, o processo de saneamento de água subterrânea ocorra mediante a injeção de permanganato de potássio, aplica-se uma solução desta substância, cujas

concentrações devem ser fixadas entre 2% e 6%. Após o preparo, a solução deve ser injetada no aquífero, diretamente na área fonte, ou quando se tem uma pluma de contaminantes nitidamente delineadas. A fim de que se tenha a dosagem adequada de aplicação, deve-se ter um conhecimento prévio das condições do local, uma definição extada da fonte e quantidade de contaminantes e, sobretudo, da demanda de oxidante do solo (ESKE, LOEBMANN e HART, 2005).

Na observação de Klaas *et al.* (2007), que testaram a injeção de permanganato de potássio em bancada com colunas preenchidas com areia, na concentração de 0,1 g/L, 1 g/L e 10 g/L, a viscosidade do meio, pH e potencial redox, foram avaliados para determinar a eficiência do processo. Quanto a outras substâncias oxidáveis no meio pelo permanganato de potássio, Klaas *et al.* (2007), obtiveram uma relação de 10 a 100 vezes maior o consumo de permanganato pelo PCE, e TCE, do que as outras substâncias concorrentes que estavam presente no meio estudado.

### 3 ESTUDO DE CASO

As etapas apresentadas nesta dissertação seguiram a cronologia de execução de estudos, levantamentos e projetos de consultoria de prestação de serviços de remediação de terrenos contaminados. Neste contexto, por questões contratuais de sigilo de informações, muitas dessas não podem ser apresentadas, sob a pena de vincular o estudo ao causante da contaminação.

Resumidamente os trabalhos foram contratados e desenvolvidos como a seguir descreve a cronologia dos documentos elaborados:

- de agosto até outubro de 2008: Avaliação Preliminar, e Investigação Confirmatória;
- de outubro de 2009 até novembro de 2010: Investigação Detalhada;
- de março até julho de 2010: Avaliação de Risco à Saúde Humana;
- de dezembro de 2010 até julho de 2011: Plano de Remediação;
- em julho de 2011: Início de Operação do Sistema de Remediação;
- em setembro de 2011: Início do Monitoramento da Remediação.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área deste estudo encontra-se na Região Metropolitana da cidade de Curitiba, onde operou uma antiga indústria de produtos químicos. A propriedade possui uma área de terreno no total de 6.368 m<sup>2</sup> e aproximadamente 720 m<sup>2</sup> de área construída (FIGURA 5).



FIGURA 5 – IMAGEM DE SATÉLITE COM DESTAQUE DO TERRENO DA EMPRESA EM AMARELO.  
FONTE: Adaptado de *Google Maps*, 2009.

Ambientalmente destacava-se a presença de um arroio canalizado, que se localizava no terreno vizinho dos fundos da empresa (ao Norte), mas que recebia a drenagem pluvial do terreno, através de sistema de canalização em manilha de concreto.

A empresa se localizava num alto topográfico, com declive acentuado nos sentidos Norte e Noroeste e declive suave para Sudoeste e Sul. Em um raio de 200 metros do empreendimento existem edificações residenciais, e uma escola pública, localizada a oeste da empresa, distante desta cerca de 50 metros.

### 3.2 AVALIAÇÃO PRELIMINAR – LEVANTAMENTO HISTÓRICO DA ÁREA

A empresa operou desde 1974 no local, onde realizava a comercialização dos seguintes produtos na forma de bombonas plásticas e sacos plásticos: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hipoclorito de sódio, sulfato de alumínio líquido e granulado, soda



líquida e escamas, carbonato de sódio, sulfato de amônio, cloreto de sódio, álcool isopropílico, amoníaco e formol entre outros comercializados com menor frequência.

A atividade praticada pela empresa que apresentava maior potencial poluidor era operação de lavagem de embalagens recebidas pelos clientes. Este procedimento acarretava na geração de efluentes líquidos contendo o arraste do residual de produto. O conteúdo residual destas embalagens não era conhecido, e tampouco a procedência destes recipientes. No entanto, por muito tempo a empresa operou sem o tratamento de seus despejos líquidos, fazendo com que houvesse a infiltração desta água de arraste das bombonas diretamente sobre o solo, na parte superior do terreno. Após a implantação do sistema de tratamento, os efluentes eram conduzidos por gravidade à estação através de tubos de PVC para tratamento físico-químico em três tanques de alvenaria, aberto. O tratamento consistia na correção do pH, através da adição de hidróxido de sódio ou metabissulfito de sódio, conforme característica do descarte.

Na avaliação preliminar, através do procedimento de entrevistas e inspeção do entorno da propriedade, em um raio de 200 m, foi constatado a existência de poço cacimba no terreno vizinho à Noroeste da área da empresa. O poço era utilizado somente para lavagem de piso e jardim. Após o início das atividades de investigação junto à empresa, o proprietário da residência foi comunicado para cessar a utilização do referido poço.

### 3.3 INVESTIGAÇÃO CONFIRMATÓRIA

Na etapa de Investigação confirmatória da área, ocorrida entre os meses de agosto até outubro de 2008, foram realizados os procedimentos de sondagem de solo, coleta de amostras de solo, instalação de poços de monitoramento, estudos hidrogeológicos e amostragem de águas subterrâneas. Os procedimentos de investigação na área iniciaram em agosto de 2008, com intuito de identificação dos contaminantes suspeitos vinculados que eram manipulados durante a operação da atividade industrial.

### 3.3.1 Atividades de sondagem – descrição da geologia local

Das atividades realizadas foram realizadas oito (08) sondagens de solo, denominadas de SS-01 a SS-08 em conformidade com a ABNT NBR 15.492/2007. A amostragem composta foi executada para coleta de solo, cujo procedimento consiste na obtenção de amostras de solo em diferentes profundidades, num determinado furo de sondagem, de maneira que a amostra final a ser enviada ao laboratório consista em apenas uma única. O referido procedimento foi realizado em conformidade com a EPA 600/8-89/046.

Geologicamente, os solos de todos os pontos investigados demonstraram a presença de sedimentos de colorações e plasticidades variadas, em especial organo-argilosos, argilosos (plástica), argilo-siltosos e argilo-arenosos, dependendo da concentração de cada fração de sedimento (argila, silte e areia), bem como da constatação ou não de matéria orgânica.

### 3.3.2 Poços de monitoramento - estudos hidrogeológicos da área

No âmbito da investigação confirmatória foram instalados ao todo quatro (04) poços de monitoramento (PM's) para a amostragem da água subterrânea, identificados respectivamente de PM-01, PM-02, PM-03 e PM-04. O procedimento construtivo foi realizado em conformidade com a ABNT NBR 15.495-1/2007. As informações topográficas relativas à cota relativa da boca dos poços, nível d'água subterrâneo e carga hidráulica, estão apresentadas na TABELA 1.

TABELA 1 – INFORMAÇÕES TOPOGRÁFICAS DO TERRENO COM RELAÇÃO AOS POÇOS

<b>INFORMAÇÕES TOPOGRÁFICAS</b>			
<b>POÇO</b>	<b>COTA RELATIVA DO POÇO (m)</b>	<b>NÍVEL D'ÁGUA (m)</b>	<b>CARGA HIDRÁULICA (m)</b>
PM-01	100,22	5,13	95,09
PM-02	96,81	2,82	93,99
PM-03	93,64	0,80	92,84
PM-04	90,61	1,20	89,41

Os poços de monitoramento foram construídos em PVC geomecânico, com diâmetro de 2 polegadas (filtro e revestimento), além de pré-filtro (areia quartzosa selecionada), bentonita (argila expansiva que possui a finalidade de reter qualquer possível contaminação superficial), selo sanitário em concreto (selamento superior final), cap (tampa) superior em alumínio e câmara final de proteção em PVC branco, com cap final (tampa) 150 mm.

Os PM's foram instalados nos furos de sondagem e antes do procedimento de amostragem de água subterrânea, foram desenvolvidos (limpos) por bombeamento durante o tempo suficiente para a eliminação de sedimentos resultantes do processo de construção e demais interferências.

As amostras foram coletadas utilizando-se o método de baixa vazão, realizado em conformidade com os procedimentos descritos na CETESB (Norma 6410 e Norma 06.010), EPA/540/S-95/504 e ASTM D6771.

### 3.3.3 Caracterização da contaminação

A contaminação em solo por (COVs), caracterizados pelo percloroetileno e 1,2-dicloroetano, na região do PM-03 comprometeu e migrou para o lençol freático, como constatado nos resultados analíticos de água subterrânea no poço, caracterizado desta forma, uma pluma de contaminantes dissolvidos. Este diagnóstico não se pode afirmar a existência de fase livre dos (COVs), ou seja, os contaminantes na forma de produto puro.

## 3.4 INVESTIGAÇÃO DETALHADA E INVESTIGAÇÃO PARA REMEDIAÇÃO

### 3.4.1 Poços de monitoramento adicionais

Considerando a contaminação diagnosticada, foi necessária a instalação de poços de monitoramento, totalizando 11 unidades. Os poços foram denominados obedecendo a sequência original, sendo PM-05, PM-06, PM-07A, PM-07B, PM-08, PM-09, PM-10, PM-11 e PM-12. Portanto, no âmbito da investigação detalhada e investigação para remediação, foram realizadas coleta de solo e águas subterrâneas em conformidade com as normativas anteriormente mencionadas. Estes trabalhos foram realizados durante o período de outubro de 2009 até julho de 2011. Os poços denominados PM-07A, PM-07B, PM-08, PM-09 e PM-10 (novembro de 2010), foram instalados junto ao terreno da propriedade vizinha, uma vez que a contaminação identificada (março de 2009) nos poços PM-06, PM-05 e demais inicialmente existentes, acusaram um sentido preferencial do lençol freático na direção da propriedade vizinha. Os poços cacimbas já existentes na propriedade também serviram como pontos de monitoramento. A geologia local, assim como, a profundidade dos poços de monitoramento PM-05 e PM-08 podem ser observadas nos perfis construtivos, exemplificados, na FIGURA 6.

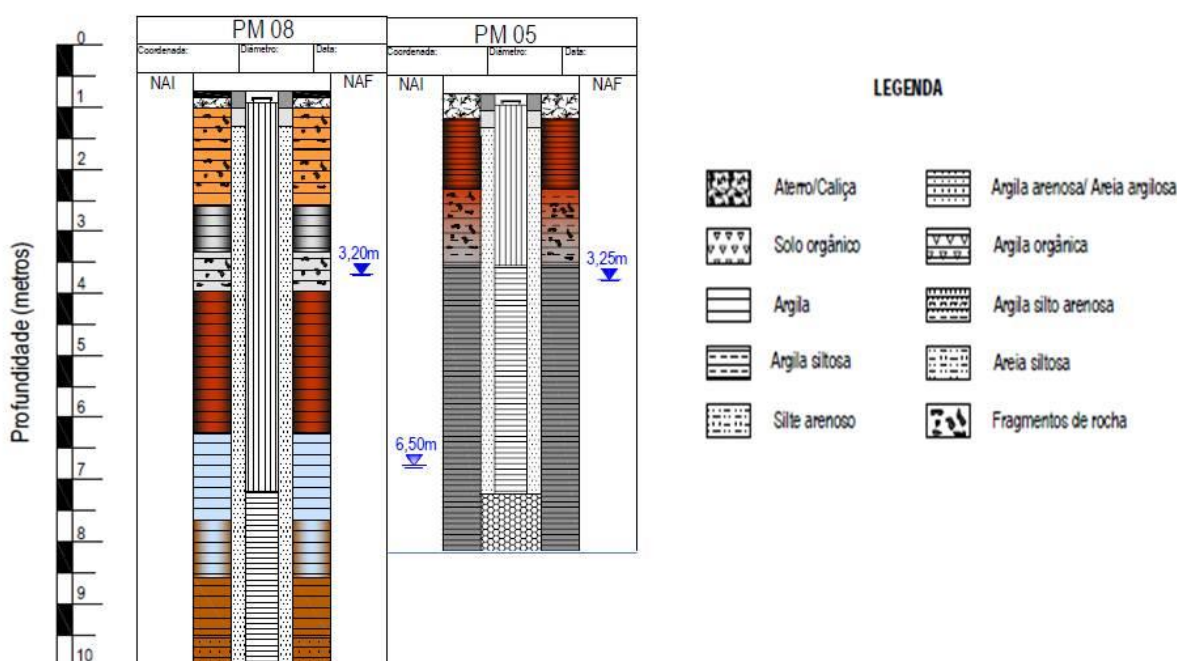


FIGURA 6 – PERIFS GEOLÓGICO E CONSTRUTIVO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO, PM-08 E PM-05.

Mediante análise dos perfis (FIGURA 6), pode-se observar a grande porção de argila existente a partir da profundidade de três metros, que se distribui heterogeneamente pelo terreno, e representada na formação geológica da região onde se encontra o PM-05 e PM-08.

### 3.4.2 Delimitação da pluma de contaminantes

As atividades de investigação confirmatória, detalhada e para remediação definiram como alvo para a remediação de contaminantes orgânicos clorados dissolvidos em água subterrânea. Estes compostos foram diagnosticados e caracterizados principalmente por PCE e TCE. A FIGURA 7 apresenta a delimitação da pluma de contaminantes dissolvidos de PCE, assim como indica a localização dos poços no terreno da área de estudo.

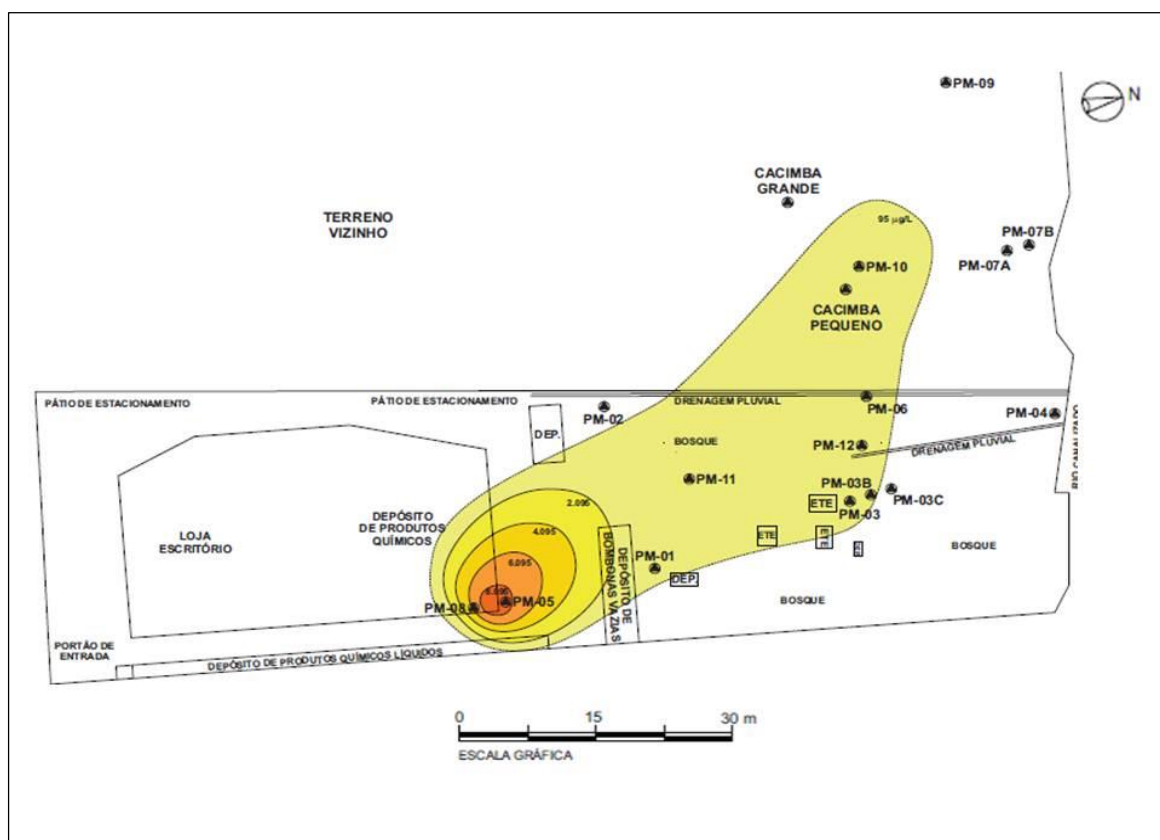


FIGURA 7 – PLUMA DE CONTAMINANTES DISSOLVIDOS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA ATRAVÉS DO MAPEAMENTO DE ISOCONCENTRAÇÕES DE PCE (GRADIENTE DE CORES).

A FIGURA 7 destaca a região fonte de contaminação (PM-05 e PM-08), representada pela coloração vermelha, onde apresentou durante as investigações uma concentração média de 8.040 µg/L de PCE. Além da diferença na composição geológica desta região, existe um desnível topográfico de aproximadamente 14 m, o que facilita a migração da contaminação no sentido do terreno vizinho. A pluma de contaminantes dissolvidos em água subterrânea está representada pela coloração amarelo, sendo também delimitada pela região dos poços PM-05/PM-08, caracterizada pelo *hot spots*, na coloração vermelho como já mencionado.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho abordou três experimentos, sendo dois realizados na área de estudo e um em escala laboratorial, que foram: (1) monitoramento do sistema de remediação mediante adsorção em carvão ativado implantada no terreno da antiga empresa (área de estudo), durante o período de setembro de 2011 até setembro de 2012; (2) experimento no laboratório do ISWA, junto à Universidade de Stuttgart/Alemanha, com permanganato de potássio, durante os meses de março a abril de 2012, e (3) injeção do permanganato de potássio nos poços de monitoramento PM-05 e PM-08, junto à área de estudo, em Curitiba.

### 4.1 SISTEMA DE REMEDIAÇÃO – ADSORÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

O sistema de remediação foi instalado em julho de 2011, e a primeira campanha de monitoramento ocorreu em setembro de 2011. Por determinação da Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Curitiba (SMMA) os monitoramentos abrangeram todos os poços instalados no terreno e um poço na propriedade vizinha (FIGURA 8). Somente foram abordados os poços junto à região fonte de contaminação PM-05 e PM-08 e 3 poços jusante: PM-01, PM-11, e PM-12. Estes poços foram escolhidos por estar localizados no sentido preferencial do fluxo do lençol freático. Como foi relatado, o fluxo direciona-se para propriedade vizinha, passando pelos poços PM-11, PM-12 e PM-06.

Durante a operação do sistema de remediação, o bombeamento foi realizado de forma alternada, ou seja, um mês a bomba operava no PM-05 e outro mês operava no PM-08. Mediante este procedimento operacional, a coleta também foi realizada na alternância dos poços, sendo que para fins de avaliação considerou-se a contaminação como se fosse de um poço único ou de uma região, devido à proximidade existente entre o PM-05 e PM-08 (menor que 3 m). A FIGURA 8 demonstra exatamente esta situação do pequeno distanciamento entre os referidos poços de monitoramento.

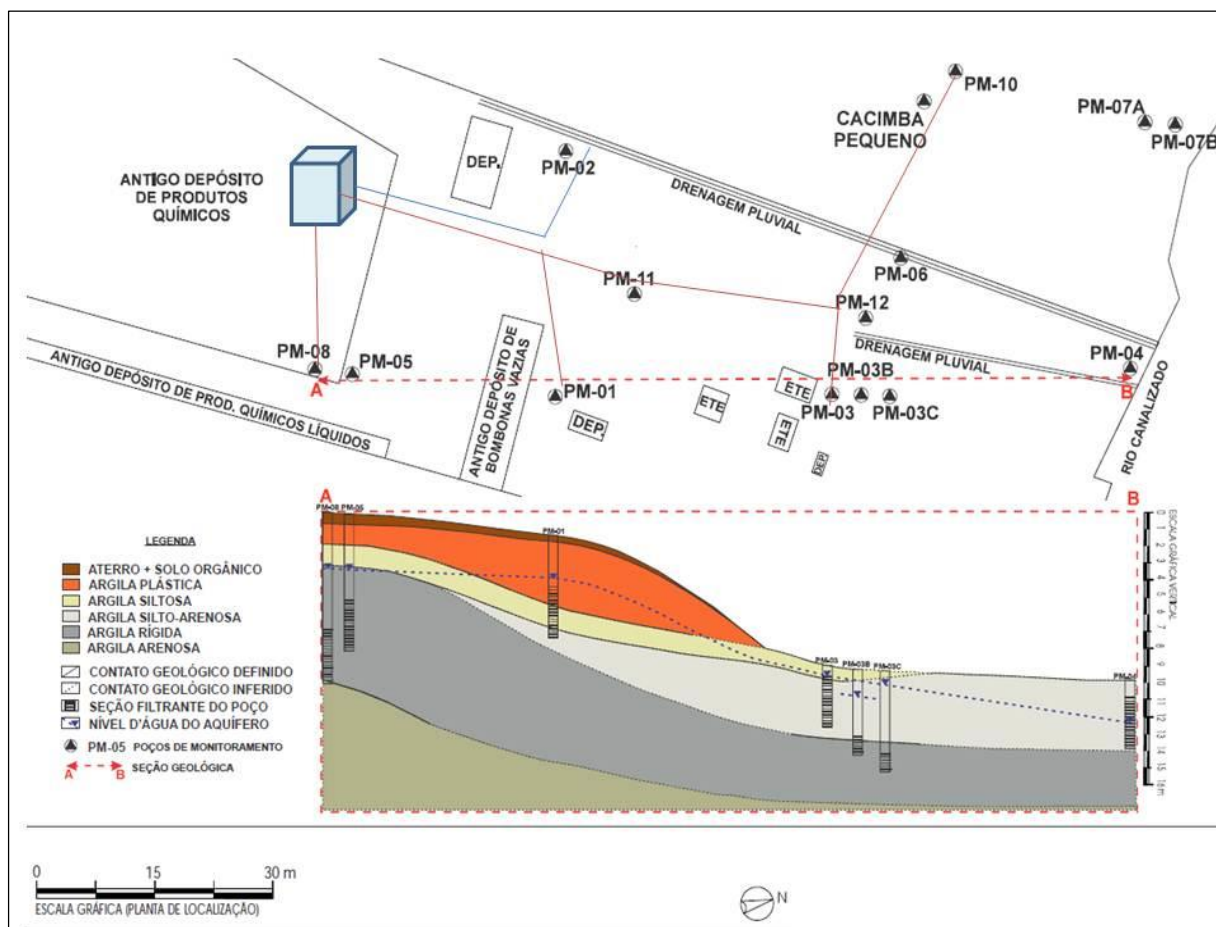


FIGURA 8 – VISTA GERAL DO TERRENO EM CORTE, COM VISUALIZAÇÃO DA LOCALIZAÇÃO E PROFUNDIDADE DOS POÇOS DE MONITORAMENTO.

Não foi realizada uma caracterização do cenário da contaminação antes da instalação do sistema que ocorreu no final do mês de julho de 2011. Desta forma a informação quanto ao *status* da contaminação, já relatava um cenário de aproximadamente 45 dias de saneamento do terreno em estudo.

#### 4.1.1 Poços de bombeamento

Durante a implantação do sistema de remediação, os poços de monitoramento foram convertidos para poços de bombeamento, devido a sua localização estratégica sobre a pluma de contaminantes.

Basicamente no terreno da empresa, devido à condicionante geológica (elevados teores de argila), às plumas de contaminação diagnosticadas,



encontravam-se parcialmente desconectadas. A porção superior da pluma localizava-se, onde no passado ocorria lavagem de bombonas vazias, e na região que estavam instalados os poços PM-05 e PM-08. Outra componente da pluma encontrava-se no terreno em cota inferior, na parte jusante do empreendimento, no entorno da antiga Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Neste local foram instalados poços multiníveis, sendo que os poços PM-03A e PM-06 foram utilizados para bombeamento.

O poço de monitoramento PM-11, foi instalado diretamente na vala, por onde o efluente de lavagem era conduzido, estando este alinhado lateralmente com o PM-01. O poço PM-12, estava instalado jusante dos antigos tanques da ETE, no entanto, localizado entre o PM-03A e PM-06. Diante desta forma construtiva instalada, obteve-se praticamente uma barreira hidráulica no sentido do fluxo do lençol freático, confinando toda a massa de poluentes ainda no terreno da empresa.

Uma vez que a pluma se estendia para fora dos limites físicos, no sentido norte/noroeste, para a propriedade vizinha, foram instalados ainda no âmbito da investigação detalhada alguns poços. A fim de se obter uma eficiência operacional do sistema de remediação foi utilizado o PM-10 com intuito de bombear a pluma que ali poderia se deslocar.

#### 4.1.2 Caracterização do sistema de remediação

O funcionamento do sistema de remediação requer o auxílio e operação simultânea de diferentes componentes mecânicos e elétricos, para transmissão de comandos às bombas e sensores. A correta operação obedece a uma sequência lógica, conforme planejamento e montagem dos equipamentos. O sistema de remediação básico (FIGURA 9) estava composto pelos seguintes elementos: duas bombas superficiais (PM-11 e PM-12); cinco bombas de fundo do tipo *jetpump* instalados junto aos poços (PM-01, PM-05/PM-08, PM-06, PM-03A, e PM-10); sete hidrômetros; um injetor de oxigênio; um tanque de água tratada com capacidade de 4.000 litros; um tanque de retrolavagem com capacidade de 4.000 litros; dois manômetros (pressostatos); um tanque-filtro de carvão ativado, confeccionado em

polipropileno (PP) com diâmetro de 500 cm; um tanque-filtro de brita, confeccionado em polipropileno, com 500 cm de diâmetro; duas bombas de recirculação; uma cabine com painel de comando elétrico, acoplado um sistema de monitoramento remoto do tipo 3G; um Container metálico de 2,3 x 3 x 6,3 m.



FIGURA 9 – VISTA GERAL DO CONTAINER, INSTALADO JUNTO À ANTIGA ÁREA DESTINADA À LAVAGEM DE BOMOBONAS PLÁSTICAS.

Na FIGURA 9 observa-se o acesso do container, com todos os elementos instalados e montados no seu interior.

#### 4.1.2.1 Descrição do processo

A água subterrânea estava caracterizada por compostos orgânicos voláteis clorados, assim como possuía uma elevada concentração de ferro. A concentração existente no terreno apresentava um valor médio de aproximadamente 300.000 µg/L de VOCs (PCE/TCE) e de 20 mg/L de ferro. O volume extração de água projetado de todos os poços foi em média 2 m<sup>3</sup>/dia.

A planta operava de forma autônoma, de acordo com uma programação. O sistema de bombeamento operava por intervalos previamente ajustados em função do nível de água no interior dos poços e localização no terreno. Desta forma, o tanque filtro de brita recebia, temporariamente, um volume individualizado de cada poço. À

medida que cada poço de bombeamento era acionado o mesmo era descartado no topo de filtro de brita, e automaticamente, ocorria à injeção de oxigênio na linha de alimentação, a fim de auxiliar a oxidação do ferro.

Após, o efluente do tanque filtro de brita era conduzido para o tanque de carvão ativado, onde efetivamente ocorreria a remoção (adsorção) dos contaminantes orgânicos clorados. A água tratada era direcionada para um tanque pulmão, que servia para realizar a retrolavagem, após a mesma era conduzida para um tanque, visando a sedimentação do lodo. Logo após o processo de sedimentação, o efluente clarificado (tratado) era então descartado numa trincheira de infiltração para estimular uma degradação biológica de eventual residual do mesmo ao longo do terreno.

#### 4.1.2.2 Sistema de bombeamento

O projeto extraía água de sete poços assim descritos: PM-01, PM-03A, PM-05/PM-08, PM-06, PM-10, PM-11 e PM-12. O PM-05 e PM-08 ficavam a uma distância aproximadamente de 3 m, desta forma permitia-se a alternar a operação. A necessidade teórica e experimental de bombeamento no terreno era de aproximadamente 1m<sup>3</sup>/h. Esta vazão estava vinculada a heterogeneidade geológica do terreno que distribuía diferentemente a disponibilidade de água para os mesmos. Em cada poço de bombeamento permitia controle nos níveis de bombeamento, que também eram monitorados no painel de comando que estava provido de um hidrômetro e ponto de amostragem (torneira). Em cada poço de bombeamento foi definido um nível alto e baixo de ativação das bombas, para que as mesmas não operassem em seco, evitando assim problemas de cavitação.

Os referidos níveis foram previamente definidos e ajustados durante a semana de instalação do sistema, assim como, pelo teste de bombeamento que antecederam o dimensionamento do mesmo. Esta regulação possibilitou o ajuste prévio do acionamento e operação das bombas, assim como alteração dos níveis de bombeamento em virtude de períodos de chuva e alterações do comportamento do freático.

#### 4.1.2.3 Filtro de carvão ativado

Previamente ao tratamento por adsorção em carvão ativado, a água subterrânea, devia ser submetida a uma filtração em um reator de brita. Desta forma, a água era bombeada dos poços e ao ingressar no sistema de tratamento (container) era submetida a uma injeção direta na linha de oxigênio da linha e direcionada para o tanque de brita. Durante o recalque o compressor era acionado automaticamente para que ocorresse a alimentação de ar na linha (oxigênio). Esta injeção de oxigênio foi assim ajustada para auxiliar na remoção de ferro, através da formação do hidróxido de ferro. Neste tanque ocorreu a remoção de ferro e partículas indesejadas. O fluxo desta etapa era descendente, ou seja, sendo descartado para a base do reator. A perda de carga operacional desta etapa era medida pela diferença entre as pressões de entrada e saída, que variavam de 0,3 até 0,6 bar.

Este sistema era composto por carvão ativado granulado, cujo tamanho de partícula encontram-se entre 0,7 -1,20 mm e estava acoplado para receber o efluente oriundo do filtro de brita. Esta foi a principal etapa do processo de remediação, pois ocorria a remoção dos contaminantes, devido as suas características físico-químicas, em adsorver na superfície do carvão ativado (FIGURA 10).



FIGURA 10 – VISTA INTERNA DO CONTAINER: (A) PAINEL ELÉTRICO; (B) TANQUES DE CARVÃO ATIVADO E FILTRO DE BRITA.

#### 4.1.2.4 Retrolavagem

Quando a perda de carga era superior a 0,2 bar de pressão nos tanques de brita, o sistema era retrolavado, devido a colmatção do filtro. Todo o processo poderia ser previamente programado no painel de controle ou à distância, por meio do ajuste dos níveis alto e baixos. Também definiu-se o volume de água que seria utilizado e posteriormente descartado. Quando o nível baixo era atingido a bomba de retrolavagem era acionada. Desta forma a mesma se mantinha aberta até que o nível alto fosse atingido e então o respectivo sensor emitiria um sinal para que a mesma se desligasse (FIGURA 11).



FIGURA 11 – TANQUES DE RECIRCULAÇÃO DE ÁGUA TRATADA, USADOS NO PROCESSO DE RETROLAVAGEM.

#### 4.1.3 Monitoramento da remediação

O sistema de remediação foi licenciado para operação junto à SMMA de Curitiba, condicionado a realização de campanhas bimestrais de monitoramento da qualidade de água subterrânea. As coletas das amostras foram realizadas junto aos pontos de monitoramento projetados no sistema de tratamento (interior do container, PM-11 e PM-12), assim como, diretamente nos pontos de bombeamento (PM-01, PM-05/PM-08, PM-03B, PM-06 e PM-10). As amostras eram coletadas em frascos do tipo *vial* de 40 mL (dois por ponto), acondicionadas termicamente (4-9°C), e enviados ao

laboratório BIOAGRI AMBIENTAL S.A, localizado no município de Piracicaba/SP. Análises varreduras de VOCs, conforme USEPA 5021A eram realizadas para fins de controle e monitoramento.

## 4.2 ESCALA LABORATORIAL

O experimento laboratorial foi realizado junto ao Laboratório do *Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft* (ISWA), da *Universität Stuttgart*, durante o período de 10/03 até 23/04/2012. O desenvolvimento do experimento consistiu fundamentalmente nas seguintes etapas: (1) determinação e caracterização analítica da amostra coletada do PM-05 e enviada para Alemanha; (2) formulação de amostras sintéticas; (3) preparação da solução de permanganato de potássio, e (4) determinação analítica de PCE/TCE nas amostras originais e sintética adicionadas com permanganato de potássio.

### 4.2.1 Caracterização de parâmetros físico-químicos da amostra do PM-05

No dia 01/03/2012 foi coletada uma amostra do PM-05 junto ao terreno da empresa, através do procedimento de baixa vazão, conforme EPA/540/S-95/504 e ASTM D 6771. Em um frasco âmbar de 1 L foram coletadas 2 L de amostra, (FIGURA 12), para envio à *Universität Stuttgart*, termicamente preservado (4-6°C).



FIGURA 12 – AMOSTRA ORIGINAL DO PM-05, SOB AGITAÇÃO.

No laboratório foram determinados os seguintes parâmetros físico-químicos, conforme respectivas Normas:

- pH (DIN 38404-50);
- DQO (DIN 38409-41);
- Potencial Redox (DIN 38404-6);
- Condutividade elétrica (DIN EN 27888).

Uma alíquota de 6 mL do frasco original foi tomada para determinação analítica em Cromatografia Gasosa/ECD, conforme estabelece DIN EN ISO 10301, DIN 38407-5 (FIGURA 13). O resultado obtido da concentração de PCE e TCE na amostra foi utilizado para construção da curva de calibração do equipamento (GC/ECD).



FIGURA 13 – EQUIPAMENTO DE CROMATOGRAFIA UTILIZADO PARA ANÁLISES DE VOCs NO LABORATÓRIO DO ISWA.

#### 4.2.2 Formulação de amostras sintéticas

O volume de amostra original (2L) enviado ao Laboratório foi insuficiente para os experimentos. O preparo de amostras sintéticas foi necessário para obtenção das características da amostra do PM-05, para todos os experimentos necessários com permanganato de potássio.

Uma amostra do poço de monitoramento existente nas dependências do Instituto foi coletada e posteriormente acidificada com HCl até o pH desejado (4,5) e injetou-se soluções padrões para obtenção de uma amostra sintética de PCE, TCE e uma mistura de PCE/TCE.



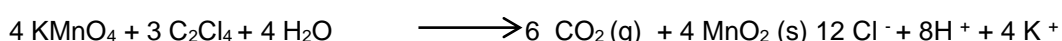
As amostras sintéticas foram preparadas mediante a introdução de uma alíquota do padrão puro, em um frasco de 100 mL contendo água subterrânea previamente coletada. Neste procedimento, utilizou-se uma seringa de 10µL, volume este previamente calculado, de forma a obter-se uma concentração similar à da amostra original. O volume de padrão calculado foi de 1,2 µL de PCE e 1,4 µL TCE. Duas soluções de amostras sintéticas foram preparadas, e para cada experimento procedia-se as diluições necessárias.

A amostra sintética foi preparada exclusivamente com intuito de comparar o comportamento reacional do permanganato com as demais substâncias oxidáveis presentes na amostra original.

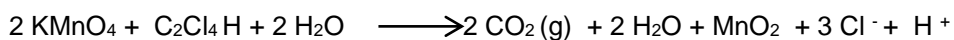
#### 4.2.3 Preparo das soluções de permanganato de potássio

No experimento foram preparadas três dosagens diferentes de permanganato de potássio: 0,1%, 1% e 4%, que foram utilizados para avaliar a degradabilidade do PCE e TCE, tanto nas amostras originais e nas sintéticas. O cálculo da massa necessária de  $\text{KMnO}_4$  foi utilizado à estequiometria de Kern (1995), a fim de obter-se a quantidade necessária de oxidante para reagir com os compostos clorados.

Demanda estequiométrica para o PCE:



Demanda estequiométrica para o TCE



Considerando o Equivalente grama, a demanda necessária  $\text{KMnO}_4$ , foi de:

- PCE: (1: 1,27)
- TCE: (1: 1,44)

A estequiometria foi definida e optou-se em trabalhar com excesso de  $\text{KMnO}_4$ , em uma proporção de 1: 1,5. Para tanto, a massa calculada e necessária foi de 1,8 g de  $\text{KMnO}_4$ . Sendo assim, o preparo ocorreu da seguinte forma: pesou-se 1,8 g de permanganato de potássio cujo conteúdo foi colocado em um balão volumétrico de



250 mL, dissolvendo com água deionizada. Após agitação avolumou-se o balão até seu volume final (FIGURA 14).

Uma solução única de permanganato de potássio foi preparada, sendo que, as dosagens de 0,1 %, 1 % e 4% foram obtidas a medida da que cada experimento era realizado, ou seja, foi retirado alíquotas de 0,1 mL, 1 mL, e 4 mL, e injetados em um frasco de 100 mL.



FIGURA 14 – PROCEDIMENTO DE RETIRADA DE ALÍQUOTAS DE SOLUÇÃO DE PERMANGANATO, E BALÕES VOLUMÉTRICOS UTILIZADOS PARA DILUIÇÃO.

#### 4.2.4 Determinação analítica de PCE e TCE

Fundamentalmente os experimentos consistiram em diferentes análises cromatográficas em amostras sintéticas e originais com adição de permanganato. Os mesmos tiveram como variantes o tempo de contato da solução com permanganato e diferentes concentrações do oxidante, foram realizados um total de 15 experimentos (testes).

Na determinação analítica (QUADRO 5), foram preparadas soluções de 100 mL, que previamente foram pipetadas das soluções originais e sintéticas (1L). Diluições intermediárias foram necessárias. Previamente, prepararam-se os frascos *head space*, contendo sulfato de sódio (20 g) e ácido ascórbico (30 g). A adição do

sulfato de sódio é recomendada pelo sua propriedade higroscópica, enquanto que o ácido ascórbico para cessar a reação do permanganato de potássio.

<b>Tipo de Amostra</b>	<b>Volume do Frasco Inicial</b>	<b>Diluição (alíquota c/ pipeta)</b>	<b>Volume Frasco Lacrado</b>	<b>Diluição (alíquota c/ seringa)</b>	<b>Diluição Final</b>	<b>Head Space</b>
<b>Original (PM-05)</b>	1000 mL	250 mL	100 mL	1 mL	25 mL	6 mL + ss +aa
<b>PCE + TECE</b>	100 mL	n.a	100 mL	1 mL	25 mL	6 mL + ss +aa
<b>PCE</b>	100 mL	n.a	100 mL	1 mL	25 mL	6 mL + ss +aa
<b>TCE</b>	100 mL	n.a	100 mL	1 mL	25 mL	6 mL + ss +aa

(n.a: não aplicável); (ss: sulfato de sódio); (aa: ácido ascórbico).

QUADRO 5 – PROCEDIMENTO DE PREPARO INDIVIDUALIZADO POR AMOSTRA PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.

A solução de permanganato era injetada no volume desejado diretamente no frasco de 100 mL. Antes do início de cada experimento as soluções ficavam sob agitação magnética para uma melhor homogeneização da solução. No tempo zero, ou seja, antes do início era retirado uma alíquota isenta de permanganato.

Em cada tempo, o procedimento executado foi o seguinte: com uma seringa de 10 mL retirava-se uma alíquota de 1 mL, seguindo de uma diluição em balão volumétrico 25 mL. Após agitação do balão, pipetava-se 6 mL para preenchimento no frasco *head space*, e imediatamente lacrando-a, com posterior aquecimento no forno por 20 minutos (FIGURA 15).

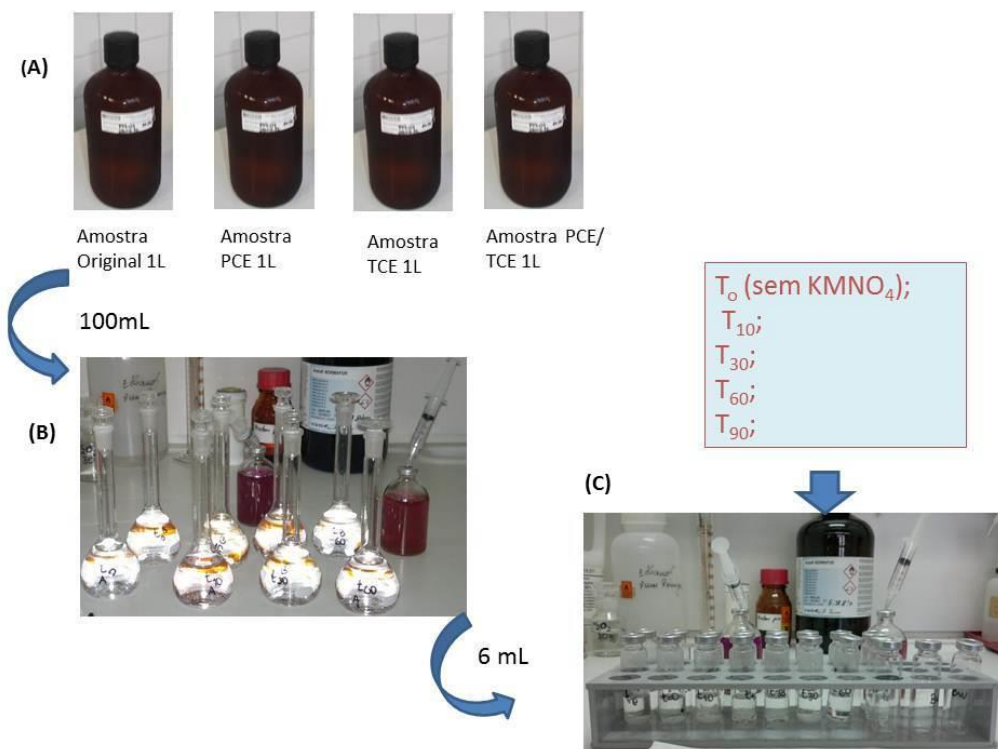


FIGURA 15 – SEQUÊNCIA ANALÍTICA PARA AMOSTRAS SINTÉTICA E ORIGINAL – (A) FRASCARIA CONTENDO AMOSTRAS; (B) DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS; (C) AMOSTRA FINAL PARA ANÁLISE NO FRASCO HEAD SPACE.

Após isso, todas as amostras eram encaminhadas para o cromatógrafo para determinação analítica. Posteriormente, foram simulados e analisados os seguintes tempos de contato do permanganato de potássio com a solução contendo PCE/TCE: zero (início), 10, 30, 60 e 90 minutos. Em alguns casos foram realizadas a avaliação por semanas. No âmbito destes ensaios laboratoriais foram realizados 15 experimentos (testes) com permanganato de potássio, utilizando-se de amostras sintéticas e originais. No entanto, apenas 6 testes foram satisfatórios, conforme apresentado no QUADRO 6:

TESTE	COMPOSTOS ANALISADOS	TIPO DA AMOSTRA	REPRODUTIBILIDADE	DOSAGEM DE KMnO <sub>4</sub>	TEMPO DE CONTATO
1	TCE	Sintética	Amostras simples	0,1 %	90 minutos
2	TCE	Sintética	Amostras em duplicata	0,1 %	90 minutos
3	PCE/TCE	Sintética	Amostras simples	0,1%	90 minutos
4	PCE/TCE	Sintética	Amostras em duplicata	0,1%	90 minutos
5	PCE/TCE	Original	Amostras em duplicata	1 %	90 minutos
6	PCE/TCE	Original	Amostras em duplicata	1 %	3 semanas

QUADRO 6 – DESCRIÇÃO DOS TESTES DAS AMOSTRAS SINTÉTICA E ORIGINAL COM DIFERENTES DOSAGENS DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO.

### 4.3 APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO NO TERRENO DA EMPRESA

Em consideração aos experimentos realizados no âmbito laboratorial, assim como dados de literatura, decidiu-se pela realização de aplicações no campo com dosagens de 1, 4 e 10 % de permanganato de potássio.

O procedimento de aplicação da solução de permanganato de potássio em campo necessitou essencialmente dos seguintes materiais:

- bombona plástica de 100 L;
- um tubo PVC marrom;
- um registro adaptado no tubo e;
- haste para agitação.

As aplicações foram realizadas nos Poços de Monitoramento PM-05 e PM-08, área fonte da contaminação. Considerando as diferenças de volume, diâmetro do poço e seção filtrante para cada poço os volumes aplicados foram diferentes, conforme o QUADRO 7.

As bombonas eram preenchidas com água à medida que se adicionava lentamente o permanganato de potássio, sob constante agitação para dissolução da solução. Após preparo, a tubulação de PVC era introduzida para o interior do poço e sua vazão era regulada pelo registro, dosando o oxidante apenas por gravidade. A tubulação de PVC foi posicionada na altura do filtro para viabilizar sua aplicação diretamente nas ranhuras dos mesmos, para facilitar sua assimilação dentro do lençol freático (QUADRO 7).

Poço de Monitoramento	Profundidade	Diâmetro	Volume do Poço	Altura do filtro
PM-05	7 m	2"	14,2 L	De 5 a 7 m
PM-08	9,5 m	4"	77,0 L	De 7 a 9,5 m

QUADRO 7 – INFORMAÇÕES E DADOS CONSTRUTIVOS DOS POÇOS DE MONITORAMENTO.

Antes de cada aplicação era pesada a massa de permanganato necessária para dosagem. Desta forma para as dosagens foram utilizadas as seguintes relações, conforme o volume injetado:

- (1%): 1,5 kg para o PM-05 e 0,5 kg para o PM-08;

- (4%): 6 kg para o PM-05 e 2 kg para o PM-08;
- (10%): 15 kg para o PM-05 e 5 kg para o PM-08.

Durante as campanhas, o primeiro procedimento era coleta de amostra junto aos poços de aplicação (PM-05 e PM-08), assim como, nos poços jusantes (PM-01, PM-11 e PM-12). Após isso, realizava-se à aplicação do oxidante nos poços (PM-05 e PM-08). Desta forma, o QUADRO 8 apresenta uma coleta e uma aplicação para cada dia de experimento em campo.

Campanhas	Data da Injeção	Data da Coleta	Data do Ensaio	Poço de Monitoramento	Volume Injetado (L)	Concentração (%)
Avaliação Inicial	N.A	06/jun	12/jun	PM-05	NA	NA
				PM-08	NA	NA
1ª	06/jun	15/jun	18/jun	PM-05	150	1
				PM-08	50	1
2ª	15/jun	21/jun	22/jun	PM-05	150	1
				PM-08	50	1
3ª	21/jun	28/jun	29/jun	PM-05	150	1
				PM-08	50	1
4ª	28/jun	05/jul	06/jul	PM-05	150	1
				PM-08	50	1
5ª	05/jul	12/jul	13/jul	PM-05	150	4
				PM-08	50	4
6ª	12/jul	19/jul	20/jul	PM-05	150	4
				PM-08	50	4
7ª	19/jul	09/ago	10/ago	PM-05	150	4
				PM-08	50	4
8ª	09/ago	16/ago	20/ago	PM-05	150	10
				PM-08	50	10
9ª	16/ago	23/ago	24/ago	PM-05	150	10
				PM-08	50	10
Avaliação Final	N.A	30/set	02/out	PM-05	NA	NA
				PM-08	NA	NA

Onde: N.A= não aplicável

QUADRO 8 – DADOS DAS CAMPANHAS DE APLICAÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO NOS POÇOS DE INJEÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.

No primeiro dia foi coletada uma amostra a fim de avaliar as condições dos poços antes do início do experimento (avaliação inicial) sem que houvesse a presença de permanganato, e imediatamente procedeu-se à aplicação da 1ª dosagem (campanha) do oxidante.

A FIGURA 16 demonstra que a aplicação do oxidante ocorreu sem o emprego de bomba, onde o permanganato de potássio foi drenado da bombona diretamente

para o interior do poço. Devido à ausência de pressão, o oxidante fluiu sob o efeito da dinâmica natural do aquífero.



FIGURA 16 – INJEÇÃO DA SOLUÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO NO PM-05.

As amostras foram coletadas semanalmente e encaminhadas para o laboratório do SENAI-CIC, para determinação dos VOCs. As análises foram realizadas em cromatografia gasosa/ECD em conformidade com a Norma EN ISO 10301.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO – MONITORAMENTO DA REMEDIAÇÃO

Os resultados das campanhas encontram-se apresentados individualmente por poço de monitoramento. Foram realizados ao longo de aproximadamente 12 meses um total de seis campanhas de monitoramento.

Nas FIGURAS 17, 18 e 19 apresentam o comportamento do PCE/TCE com o carvão ativado nos poços PM 12, PM-11, PM-01, PM- 05 e PM-08.

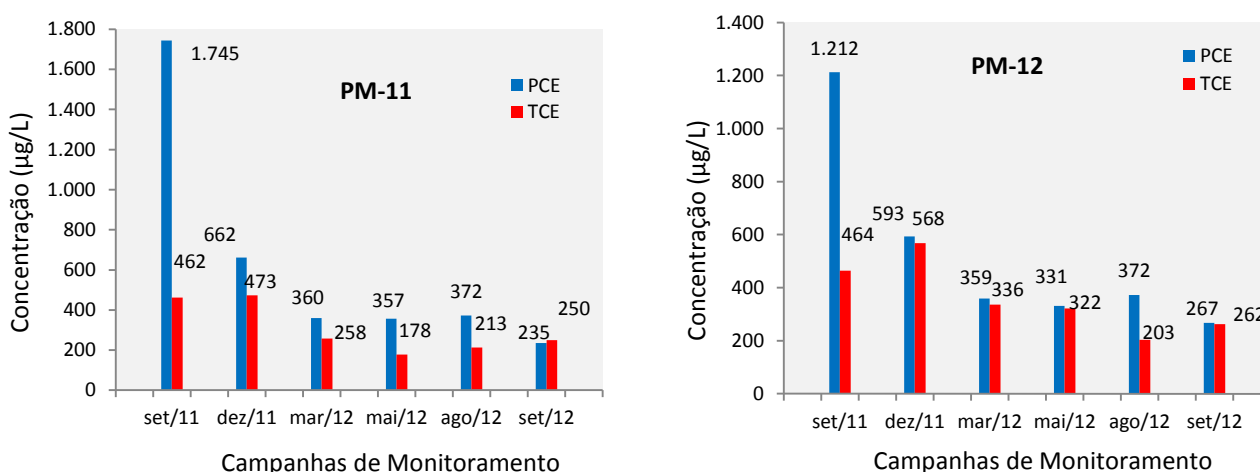


FIGURA 17 – (A) COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-11 (B) COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-12.

A FIGURA 17 apresenta os resultados obtidos pela adsorção do carvão ativado para os contaminantes presentes nos poços PM-11 e PM-12. Em ambos os casos os resultados foram satisfatórios ao longo do ano. Comparando, as concentrações da 1ª para 2ª campanha, verificou-se uma remoção de 51% e 63 % de PCE, respectivamente nos poços PM-12 e PM-11. O comportamento do TCE foi distinto, nos poços, uma vez que foi observado um pequeno acréscimo na concentração. Este aumento pode ser explicado pela conversão natural do PCE em TCE, durante o bombeamento hidráulico no terreno.

Além disso, o PCE possui maior capacidade adsortiva, entre os compostos clorados. Este mesmo resultado também foi relato por Sinz, (1993), que observou a

seguinte sequência de capacidade adsorptiva: tetracloroeteno > tricloroeteno > 1,1,1,1 – tricloroetano > 1,1 – dicloroetano > cis 1,2 – dicloroeteno > clorofórmio > cloreto de vinila.

A eficiência da adsorção do PCE no carvão ativado também foi observada no poço PM-01 (FIGURA 18), onde a remoção foi de 97,8 %, reduzindo de 13.446 µg/L para 291 µg/L.

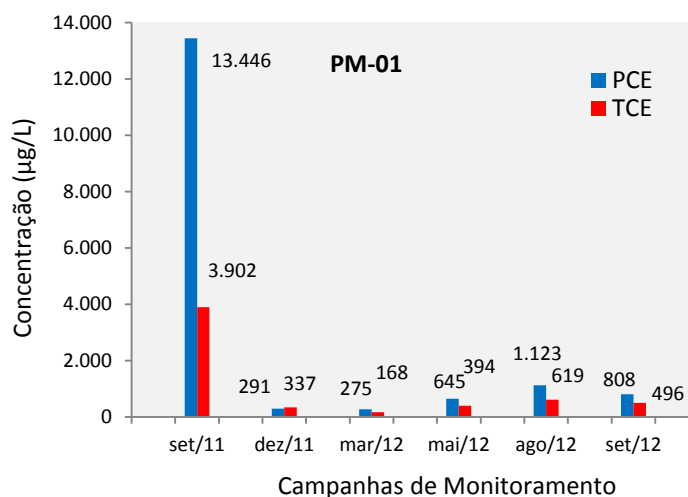


FIGURA 18 – COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-01.

A remoção do PCE foi também significativa junto a região dos poços PM-05/08. Esta variação foi observada um decréscimo de 89.234 µg/L para 3.954 µg/L do PCE, enquanto para o TCE de 67.567 µg/L para 6.898 µg/L (FIGURA 19).

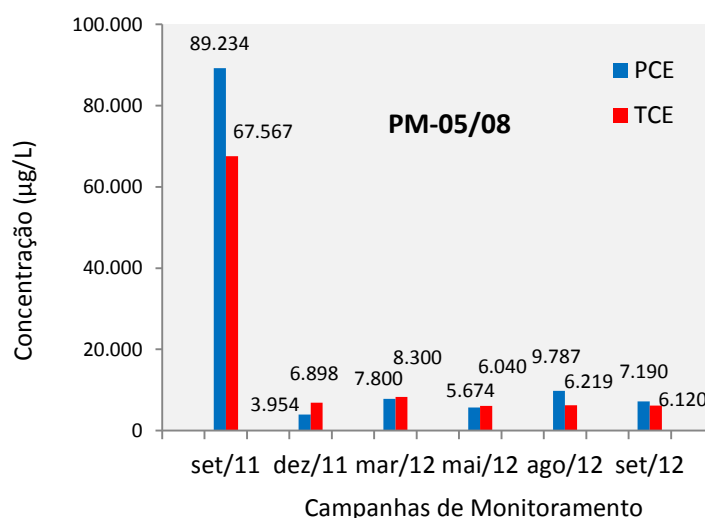


FIGURA 19 – COMPORTAMENTO DO PCE/TCE NO PM-05/08.



O resultado positivo alcançado pode ser justificado através das propriedades que o carvão ativado exerceu nos mecanismos de adsorção física e possivelmente uma adsorção química para ambas as moléculas dos contaminantes orgânicos. Este efeito pode ter sido decorrente da interação exercida pelas Forças de Van der Waals nas moléculas, viabilizando a adsorção na superfície do carvão ativado. Quanto à adsorção química, uma alteração na estrutura molecular pode ter sido verificada, fazendo com que subprodutos da desalogenação redutiva fossem gerados, reduzindo com isso a concentração de PCE e TCE. Os resultados após 45 dias de operação do sistema foram muito satisfatórios, onde foi observado um decréscimo brusco nas concentrações de PCE/TCE, de setembro de 2011 para dezembro de 2011.

A estabilidade na eficiência de remoção após um ano de operação foi devido à saturação do carvão ativado, que apresenta um fator de carga diferente para cada composto orgânico. Conforme descrito por SINZ (1993), a presença de substâncias húmicas pode concorrer com os contaminantes no leito de carvão ativado, levando até mesmo a processos de dessorção, acarretando em resultados com pequenas variações.

Quando ocorrer a troca do material, é esperado que o sistema retome sua capacidade adsortiva inicial, e com isso aumente a remoção dos compostos PCE/TCE.

## 5.2 ESCALA LABORATORIAL

### 5.2.1 Caracterização físico-química da amostra do PM-05

#### 5.2.1.1 Medições em campo

A amostra coletada e enviada para análise junto ao laboratório do ISWA da *Universität Stuttgart* foi submetida previamente a uma aferição de alguns parâmetros físico-químicos (TABELA 2), durante a amostragem de baixa vazão no dia 01/03/12.

TABELA 2 – RESULTADO DE CAMPO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICO.

Poços de Monitoramento	Parâmetros analisados – <i>amostragem por baixa vazão</i>					
	Hora	O <sub>2</sub> dissolv.	pH	Pot. Redox (mv)	Condutiv. (µS/cm)	Temp. (°C )
		(Δ=0,2ppm)	(Δ=0,2)	(Δ=10mV)	(Δ=5%)	(Δ=0,5°C)
PM - 05	10:20	3,16	4,96	107	23,06	21,2
	10:23	2,85	4,56	125	23,10	20,6
	10:26	2,65	4,46	133	22,50	20,2
	10:29	2,40	4,45	134	22,26	20,4

Durante o procedimento de amostragem de baixa vazão, os parâmetros, Oxigênio dissolvido, potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), condutividade elétrica e temperatura, foram medidos simultaneamente com leituras a cada intervalo de 3 minutos. No intuito de se interpretar o resultado o mesmo só pode ser considerado quando pelo menos três parâmetros estão estabilizados, dentro de uma margem de variação aceitável ( $\Delta$ ), durante três leituras consecutivas. Sendo assim, o resultado final foi obtido às 10h29min.

O pH do PM-05 apresentou um valor com características ácidas, no entanto sabe-se que no passado neste local eram lavadas as bombonas contendo também diferentes ácidos (principalmente sulfúrico e clorídrico) o que explica a coerência deste resultado.

Os valores anômalos no freático encontrados para o potencial redox e condutividade elétrica também estão justificados pelo fato, que nesta região historicamente ter sido impactada por infiltrações de diferentes tipos de substâncias químicas. Com relação aos valores baixos de potencial redox, são esperados para águas subterrâneas, pois como o meio encontra-se naturalmente separado do ar ambiente, o oxigênio consumido não é repostado. Além disso, o pH levemente ácido (4,45) deste ponto exerce influência direta nos valores da condutividade elétrica e potencial redox.

### 5.2.1.2 Ensaio laboratorial

A amostra recebida no laboratório da ISWA na Alemanha ficou sob refrigeração (5°C) até a determinação dos parâmetros físico-químicos, apresentados na TABELA 3.

TABELA 3 – RESULTADOS OBTIDOS NO LABORATÓRIO.

Poços de Monitoramento	Parâmetros analisados – <i>laboratório ISWA- Stuttgart</i>						
	DQO (mg/L)	PCE (mg/L)	TCE (mg/L)	pH	Pot. Redox (mv)	Condutividade (µS/cm)	Temp. (°C )
PM - 05	31,7	17,0	23,8	4,68	236,0	26,8	20,9

A demanda química de oxigênio (DQO) foi o parâmetro referenciado para indicar a quantidade de substâncias presentes no aquífero que possuem potencial para competir no consumo de permanganato de potássio (TABELA 3).

Este resultado foi importante para definição em se trabalhar com excesso de permanganato na aplicação em campo, onde a estequiometria da reação é de difícil controle, uma vez que o contato do oxidante é limitado pela interação conjunta com metais, matéria orgânica e estrutura geológica do meio.

### 5.2.2 Resultados com permanganato de potássio

Os resultados obtidos foram através da realização de 15 experimentos (testes) com permanganato no âmbito laboratorial. No entanto, apenas cinco resultados foram satisfatórios, conforme estão apresentados nas FIGURAS 20 a 25.

No decorrer da execução dos demais testes não foi possível quantificar analiticamente as concentrações de PCE/TCE pela metodologia empregada. O principal efeito verificado foi a utilização de amostras muito concentradas, embora diluições intermediárias tenham sido realizadas, para o alcance de valores pertinentes à curva de calibração do equipamento.

Conforme descrito no item 4.2.3, das diferentes concentrações avaliadas de solução de permanganato para verificar o efeito nas amostras originais e sintéticas, os experimentos com a dosagem de 4% não foram possíveis de quantificação, inviabilizando a obtenção de qualquer resultado. Este impedimento pode ter sido decorrente da utilização de amostras muito concentradas. Devido à programação de reprodutibilidade, não se pode avançar com a concentração de 4% de permanganato de potássio. Estas interferências não foram verificadas por Klaas et. al., (2007), pois no seu estudo realizou a injeção de permanganato de potássio através de bombas dosadoras, em uma matriz sólida previamente contaminada com PCE.

#### 5.2.2.1 Resultado com amostras sintéticas com solução de permanganato de potássio 0,1 %

Através do emprego da dosagem de 0,1 % obtiveram-se quatro experimentos, cujos resultados foram coerentes quanto à degradabilidade dos compostos orgânicos, denominados testes de 1 a 4. A FIGURA 20 ilustra graficamente os resultados obtidos no Teste 1.

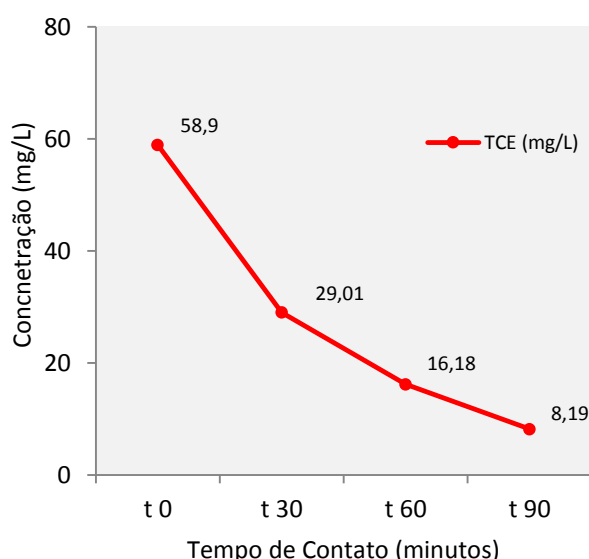


FIGURA 20 – DEGRADAÇÃO DO TCE EM 90 MINUTOS NA AMOSTRA SINTÉTICA (TESTE 1).

Conforme o resultado do teste 1 obteve-se uma degradação ideal do TCE, assim como um baixo tempo de contato do oxidante. Se o tempo fosse maior poderia haver um consumo integral do TCE. Em 90 minutos de contato a concentração inicial do TCE reduziu em aproximadamente 72%. O ensaio com apenas um contaminante permitiu uma melhor interação do permanganato de potássio com o composto organoclorado, pois não houve uma concorrência. O resultado positivo observado ocorreu também devido a ausência do PCE na amostra, o que inviabilizou a conversão da molécula em TCE, o que afetaria o processo de degradabilidade.

No teste 2 (FIGURA 21) comprovou-se os resultados da aplicação da dosagem de 0,1% de permanganato de potássio, no entanto com amostras em duplicata para o TCE (A e B).

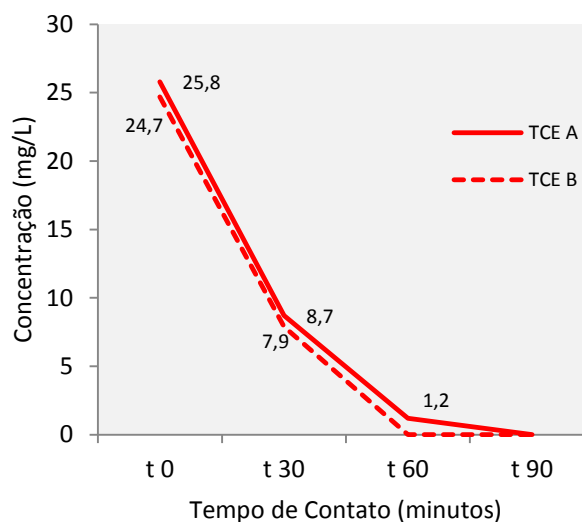


FIGURA 21 – RESULTADO EM AMOSTRAS DUPLICATAS COM A DOSAGEM DE 0,1% DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO (TESTE 2).

Os resultados obtidos foram satisfatórios quanto à degradabilidade das substâncias orgânicas. No entanto, observou-se uma diferença significativa entre os experimentos quanto à amostra no tempo (t 0), ou seja, isenta de permanganato.

Na comparação, o teste 1, a concentração inicial de 58 mg/L enquanto que no teste 2, as concentrações foram na grandeza de 25 mg/L. Esta diferença deve-se ao fato de possíveis excessos na retirada da alíquota de 1mL, durante a inserção da seringa no frasco de 100 mL. O procedimento era muito sensível, uma vez que a leitura foi de difícil precisão para retirada e controle do embolo na obtenção do exato volume de 1 mL.

Outros experimentos foram realizados com amostras sintéticas contendo a mistura de PCE e TCE (teste 3), com diferentes tempos de contato com permanganato (FIGURA 22).

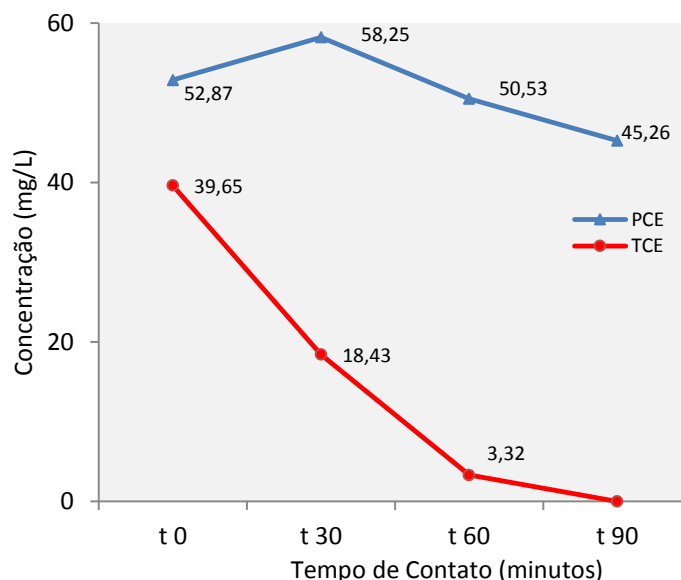


FIGURA 22 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTÉTICAS CONTENDO MISTURAS DE PCE/TCE (TESTE 3).

O resultado para o PCE no tempo (t 30) foi anômalo, uma vez que houve um aumento da concentração com relação ao valor inicial (sem permanganato). Este valor pode ser justificado por um volume excedente de alíquota retirada. Analisando a FIGURA 22, na comparação entre os tempos t0 e t90, houve uma redução da concentração inicial do PCE.

A degradação foi mais significativa para o composto TCE, pois o mesmo foi totalmente degradado em 90 minutos.

Na comparação entre os dois compostos, verificou-se que o permanganato tem maior dificuldade em reagir com uma molécula apolar (PCE).

Outro resultado obtido no teste 4, onde utilizou-se amostras em duplicata (A e B), contendo uma mistura sintética de PCE/TCE. Os resultados do teste 4 estão apresentados na TABELA 4 e FIGURA 23.

TABELA 4 – RESULTADO DA MISTURA PCE/TECE COM APLICAÇÃO DE 0,1% DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO.

Tempo de Contato	Concentrações (mg/L)			
	PCE A	PCE B	TCE A	TCE B
<b>t 0</b>	23,7	24,5	51,8	52,4
<b>t 30</b>	20,9	22,2	11,8	24,4
<b>t 60</b>	22,1	24,1	38,0	19,4
<b>t 90</b>	22,4	21,0	37,4	10,2

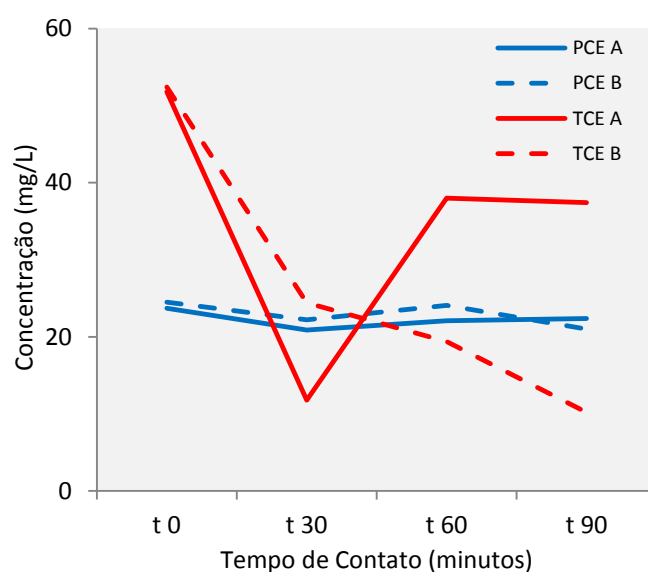


FIGURA 23 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS EM DUPLICATA PARA MISTURA PCE/TCE (TESTE 4).

Na FIGURA 23 observou-se o aumento da concentração de TCE em 60 minutos de contato. Este valor anômalo pode ter ocorrido pelo manuseio de volumes diferentes de alíquotas, tendo em vista a variabilidade nos resultados obtidos.

Na avaliação do comportamento do PCE, comprovou-se a dificuldade do permanganato de potássio em degradar a molécula, considerando a pequena variação ocorrida entre o tempo (t0), sem permanganato, e após 90 minutos de contato. Ambas amostras a variação foi pouco significativa, sendo 1,3 mg/L para amostra A e 3,5 mg/L para amostra B.

O resultado obtido também foi observado no estudo de Sciulli, (2008), onde também comprovou que os compostos de degradação natural do PCE são mais facilmente oxidados pelo permanganato de potássio do que o próprio PCE.

### 5.2.2.2 Resultado com as amostras originais com solução de permanganato de potássio 1 %

Apenas dois experimentos foram exitosos com a solução de permanganato de potássio 1%, junto às amostras originais (PM-05). Estes resultados foram obtidos nos testes 5 e 6, conforme apresentados na TABELA 5 e FIGURA 24.

TABELA 5 – RESULTADOS COM AMOSTRAS ORIGINAIS DE PCE/TCE (TESTE 5).

Tempo de Contato	Concentrações (mg/L)			
	PCE A	PCE B	TCE A	TCE B
<b>t 0</b>	12,5	12,9	27,3	26,4
<b>t 10</b>	11,1	11,3	25,9	22,2
<b>t 30</b>	7,7	7,4	18,2	20,5
<b>t 60</b>	5,9	7,1	6,2	7,1
<b>t 90</b>	6,3	6,4	1,8	2,3

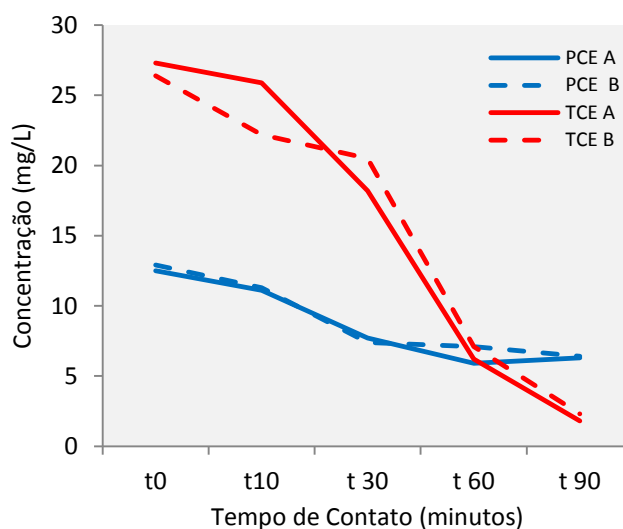


FIGURA 24 – RESULTADOS DA DEGRADABILIDADE DA AMOSTRA ORIGINAL COM 1% DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO (TESTE 5).

Os resultados foram efetivos para ambos os compostos com a concentração de 1%. Em 90 minutos de reação, houve uma remoção de aproximadamente 50% da concentração inicial do PCE. O aumento da concentração de permanganato de potássio afetou no comportamento reacional com o PCE, sendo assim pode-se afirmar que a demanda de oxidante necessária para degradar o PCE teve que ser aumentada.



A degradabilidade do TCE se manteve efetiva para o aumento da concentração do oxidante, de 0,1 para 1% de permanganato de potássio.

Outro resultado obtido ocorreu na realização do teste 6, observou-se após 3 semanas uma oscilação na concentração do PCE, ora aumentando ora reduzindo. Quanto ao TCE, o composto foi totalmente degradado, não sendo possível uma avaliação ao longo das semanas subsequentes.

A mesma amostra continuou sendo analisada ao longo de 3 semanas, conforme o teste 6. Ao término do tempo de 90 minutos, as amostras permaneceram em repouso por 3 dias, quando efetuou-se uma análise (semana 1). Um pequeno aumento foi observado no (t 90 min), como está apresentado na FIGURA 24, com relação ao valor da semana 1.

A FIGURA 25 apresenta a concentração de PCE após três semanas.

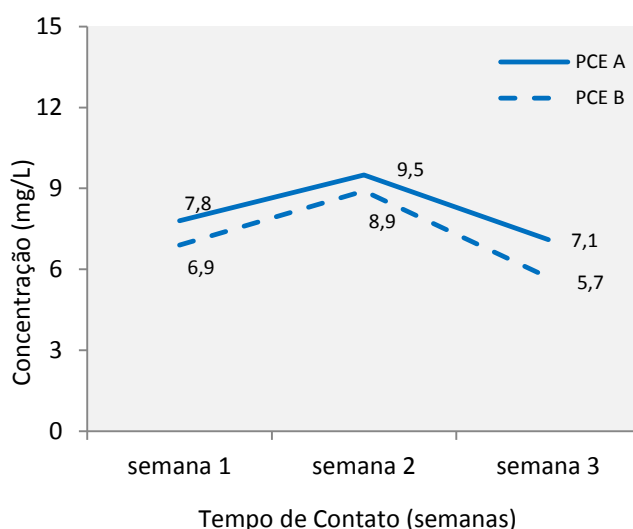


FIGURA 25 – RESULTADO DA AMOSTRA ORIGINAL DURANTE TRÊS SEMANAS DE CONTATO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO (TESTE 6).

Na semana 2 a concentração do PCE aumentou e ao término da semana 3, houve novamente um decréscimo da concentração do PCE. Estas variações consideráveis de re-concentrar também foram relatadas por Klass et al. (2007), que em seus experimentos, em todas as etapas tiveram este indesejado “efeito rebote” (*Rebound - effect*). Este processo ocorre devido à precipitação do dióxido de manganês, que reduz e limita o contato do permanganato de potássio com contaminante, aumentando consequentemente a concentração do PCE no meio.

### 5.3 APLICAÇÃO DE PERMANGANTO DE POTÁSSIO NA ÁREA DE ESTUDO

Os resultados foram tabulados individualmente para os poços monitorados. A degradabilidade foi analisada do PCE/TCE diretamente nos poços de injeção (PM-05 e PM-08), assim como no entorno, os poços jusante, PM-01, PM-11 e PM-12.

#### 5.3.1 Aplicação no poço de monitoramento PM-05

A TABELA 6 e a FIGURA 26 apresentam os resultados analíticos obtidos durante as campanhas de aplicação de permanganato de potássio no poço PM-05, junto à fonte de contaminação da área.

TABELA 6 – RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTASSIO NO PM-05.

	Campanhas Realizadas										
	12/jun	18/jun (1%)	22/jun (1%)	29/jun (1%)	06/jul (1%)	13/jul (4%)	20/jul (4%)	10/ago (4%)	20/ago (10%)	24/ago (10%)	02/out
<b>PCE</b>	6.017,8	977,1	1.034,2	965,3	974,3	832,8	963,2	1.108,5	932,8	1.004,6	1.758,6
<b>TCE</b>	434,0	231,8	353,0	189,5	245,7	178,7	221,4	398,0	122,5	237,5	322,0

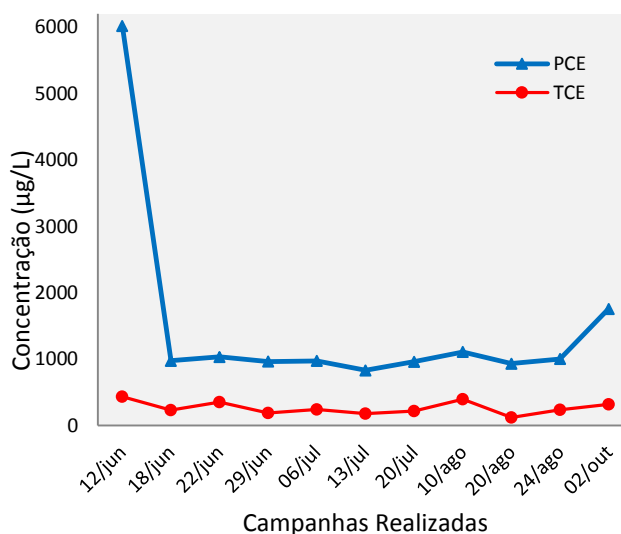


FIGURA 26 – COMPORTAMENTO DO PCE E TCE JUNTO AO PM-05 COM APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO.

Antes de iniciar as aplicações no poço PM-05, a concentração de PCE era de 6.018,7 µg/L, enquanto que a de TCE era de 434 µg/L. Observando a 2ª campanha de aplicação (18/jun) houve uma redução brusca do valor inicial do PCE, para 977,1 µg/L, conforme ilustra a FIGURA 26. As reduções para o TCE mais significativas ocorreram durante as campanhas dos dias 29/06 e 20/08, onde alcançaram respectivamente uma redução de valores de 44% e 72% da concentração inicial. Em ambos os compostos a alteração na dosagem de permanganato de potássio ao longo do estudo não teve um efeito significativo. As alterações mais relevantes ocorreram após a 1ª aplicação do permanganato, com a dosagem de 1%.

Os resultados de outubro, ou seja, 39 dias após o encerramento das campanhas de aplicação de permanganato de potássio, demonstraram um aumento nas concentrações de PCE/TCE. Embora durante o procedimento de coleta, observou a presença do oxidante no interior do poço, devido à coloração lilás intenso.

### 5.3.2 Aplicação no poço de monitoramento PM-08

Os resultados da aplicação no poço PM-08 estão apresentados na TABELA 7 e FIGURA 27.

TABELA 7 – RESULTADOS DA APLICAÇÃO DE PERMANGANATO JUNTO AO PM-08.

	Campanhas Realizadas										
	12/jun	18/jun (1%)	22/jun (1%)	29/jun (1%)	06/jul (1%)	13/jul (4%)	20/jul (4%)	10/ago (4%)	20/ago (10%)	24/ago (10%)	02/out
<b>PCE</b>	8.583,7	5.465,4	6.758,6	5.779	982,3	886,1	1.120,7	7.984,9	1.307,3	895,5	2.897,1
<b>TCE</b>	3.510	958	956,5	887,4	952	830	942,8	990,36	1.067	1.245	1.764,3

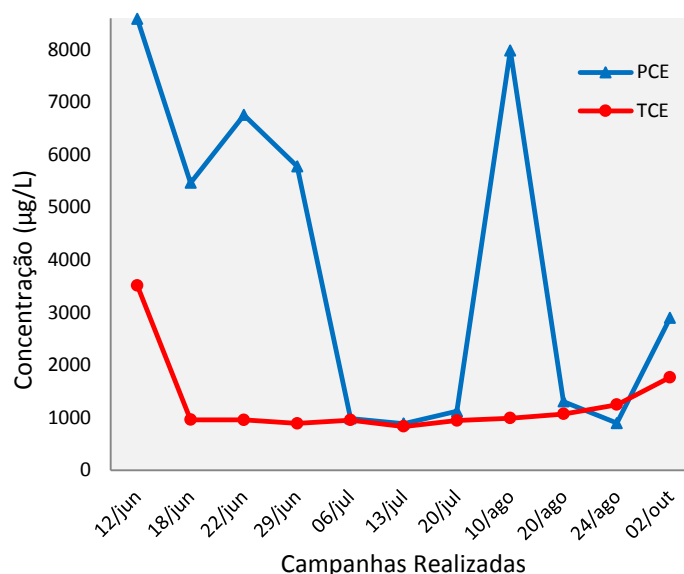


FIGURA 27 – COMPORTAMENTO DO PCE E TCE JUNTO AO PM-08 COM APLICAÇÃO DO PERMANGANATO DE POTÁSSIO.

Assim como, no PM-05 após a primeira aplicação de permanganato de potássio as concentrações de PCE e TCE, sofreram significativas reduções.

O comportamento do PCE foi anômalo, durante as campanhas de 22/06 e 10/08, quando houve aumento das concentrações. Este aumento circunstancial das concentrações de PCE, também foi verificado por Cunha (2010), com testes de injeção de permanganato de potássio em uma área piloto.

Cunha (2010) constatou que o oxidante é consumido pela matéria orgânica que envolve os grãos presentes no solo, liberando para água subterrânea os contaminantes orgânicos.

O comportamento do TCE após um mês da última aplicação do permanganato de potássio (02/out), analogamente ao PM-05, teve um acréscimo na sua concentração.

Na análise da FIGURA 27, verificou-se a maior facilidade do oxidante em degradar o TCE, apresentando um comportamento quase que linear. Esta facilidade de degradação também foi ressaltada por Sciulli (2008).

Na avaliação realizada por Sciulli (2008), os compostos de degradação natural do PCE, como o TCE, foram também facilmente oxidados pelo permanganato de potássio, pelo fato de possuírem menos átomos de cloro que o PCE.

### 5.3.3 Efeito do permanganato de potássio nos poços jusantes

O efeito foi monitorado em uma área de influência de 1.800 m<sup>2</sup>, medidos do ponto de aplicação (PM-05 e PM-08) até o poço mais jusante (PM-12) da área contaminada. O poço de monitoramento mais próximo do ponto de aplicação de permanganato de potássio foi o PM-01, que está distanciado em 20 m. Durante as duas primeiras campanhas, equivocadamente não foram realizadas coletas junto ao PM-11. A área de influência inicialmente considerada seria de 450 m<sup>2</sup>, quando se coletou durante as primeiras campanhas amostra do PM-12, ao invés do PM-11. O poço PM-12, não seria avaliado devido sua localização ser muito distante do raio de influência da dispersão do oxidante.

Somente após a 3<sup>a</sup> campanha (22/jun) foi iniciado o monitoramento junto ao PM-11. Desta forma, decidiu-se por avançar os experimentos contemplando também um possível efeito no PM-12. A avaliação do efeito da aplicação de permanganato de potássio nos poços a jusantes estão apresentados na TABELA 8 e FIGURA 28.

TABELA 8 – EFEITO DO PERMANGANATO SOBRE O PCE JUNTO AOS POÇOS JUSANTES.

PCE	Campanhas Realizadas										
	12/jun	18/jun	22/jun	29/jun	06/jul	13/jul	20/jul	10/ago	20/ago	24/ago	02/out
PM-01	335,5	392,1	622	857	1.347,9	1.075,5	465	509	587	418,4	968,2
PM-11	n.r	n.r	384,4	347,2	718,7	314,3	375,1	373,2	354,6	196,1	399,4
PM-12	334	322	359,5	290	588	278,4	326	303	361,2	353,4	402,5

n.r : não realizado

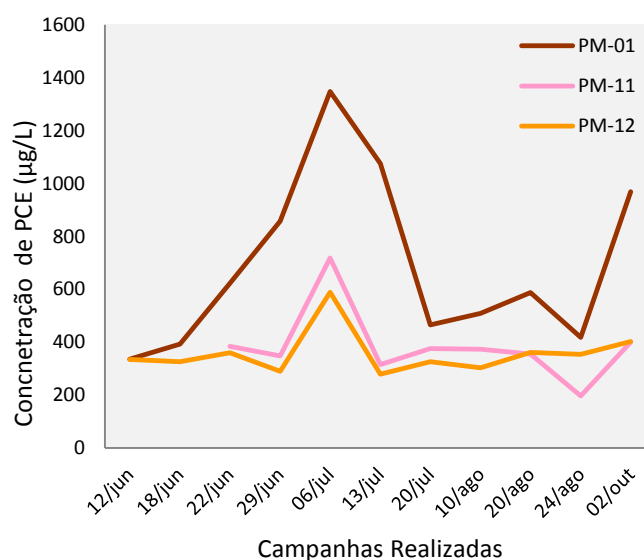


FIGURA 28 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PCE NOS POÇOS JUSANTES.

De um modo geral, apesar dos poços estarem localizados no raio de dispersão do oxidante, através da FIGURA 28, verificou-se que as alterações nas concentrações do contaminante foram às mesmas que ocorrem naturalmente no terreno ao longo do ciclo hidrogeológico. A geologia local não permitiu que o permanganato injetado atingisse os poços localizados jusante do ponto de aplicação. Conforme mencionaram Eske; Loebmann e Hart (2005) em seu trabalho, o oxidante flui por advecção, gravidade, distribuindo-se no freático, condicionado à heterogeneidade do terreno. O mecanismo de transporte na área de estudo ficou prejudicado por sua composição extremamente argilosa, inviabilizando o contato do oxidante com o contaminante em pontos distante do local de sua aplicação. A TABELA 9 e FIGURA 29 apresentam o comportamento do TCE nos poços jusantes.

TABELA 9 – RESULTADO DE TCE NOS POÇOS JUSANTES.

TCE	Campanhas Realizadas										
	12/jun	18/jun	22/jun	29/jun	06/jul	13/jul	20/jul	10/ago	20/ago	24/ago	02/out
PM-01	212,8	189	310,5	298	254,4	235	218	192,2	101	98,6	210
PM-11	n.r	n.r	188,6	164,0	376,2	154,9	173,8	196,8	173	115,3	178,3
PM-12	323	167,2	152,3	150	231,3	150	188,9	213	135	128,3	245,5

n.r – não realizado

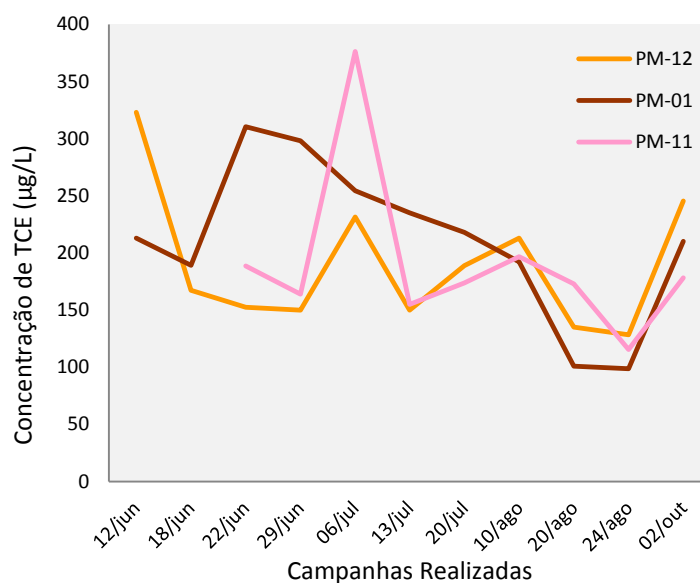


FIGURA 29 – VARIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO TCE JUNTO AOS POÇOS JUSANTES.

O decréscimo verificado da concentração do TCE nos poços PM-01, PM-11 e PM-12, relacionam-se, analogamente como observado para o PCE, às alterações naturais da dinâmica do aquífero da área, do que ao efeito do permanganato de potássio. Durante todo o monitoramento nos poços jusantes nunca foi observado uma coloração lilás. A composição do solo local, devido à presença de elevados teores de argila e argila-siltosa impossibilitaram a dispersão do oxidante para fora da área de aplicação. Não se pode comprovar uma destruição da massa do contaminante nos poços jusantes à aplicação. A variação da dosagem do oxidante também não resultou satisfatoriamente para remoção do contaminante junto aos poços monitorados.

Os resultados obtidos visando avaliar a influência do permanganato em um raio distante à aplicação, também foram verificados por Cunha (2010).

Contrariamente, aos resultados obtidos neste estudo, Cunha (2010) durante 15 campanhas de monitoramento, constatou que o permanganato de potássio migrou para além da área de injeção inicialmente projetada de 6 m, alcançando uma distância de 18 m do poço de injeção.

O resultado negativo quanto à dispersão do permanganato de potássio, para áreas distantes ao seu ponto de aplicação, comprovou que a heterogeneidade do terreno é um dos fatores limitantes do sucesso da remediação. No estudo de Cunha (2010), sucesso foi obtido devido ao favorecimento da geologia local, composta por porções areia fina siltosa, pouco argilosa.

#### 5.3.4 Efeito do permanganato de potássio em outros contaminantes

A fim de avaliar o efeito do permanganato de potássio em subprodutos e outros compostos orgânicos presentes no aquífero local, foram também considerados o monitoramento de outros contaminantes orgânicos como o clorofórmio, o diclorometano e o tetracloreto de carbono (VOCs).

Para tanto, foram monitorados as concentrações destas substâncias nos PM-05 e PM-08, assim como nos poços jusantes (PM-01, PM-11 e PM-12).

A FIGURA 30 (a) e 30 (b) apresentam respectivamente os resultados obtidos nos poços PM-05 e PM-08, onde ocorreu efetivamente a aplicação de permanganato de potássio.

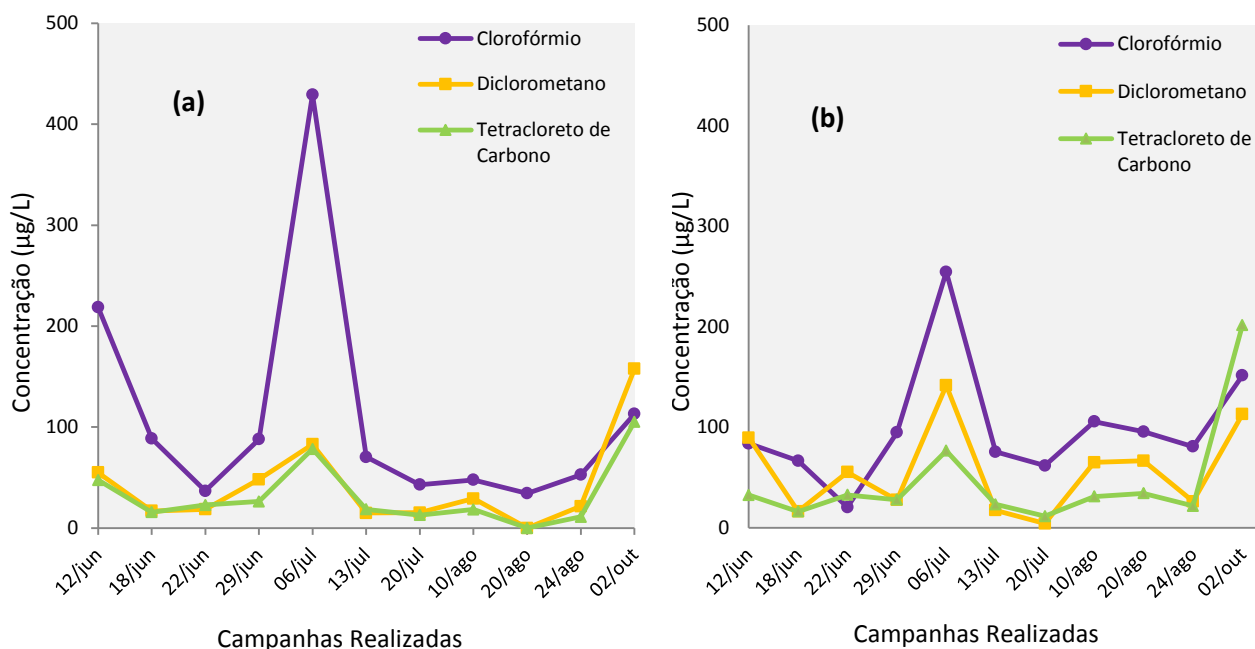


FIGURA 30 – (A) COMPORTAMENTO DOS VOCs NO PONTO DE APLICAÇÃO – PM-05, (B) COMPORTAMENTO DOS VOCs NO PONTO DE APLICAÇÃO – PM-08.

A FIGURA 30 demonstrou que o comportamento de compostos orgânicos presentes no aquífero foram praticamente similares junto aos poços PM-05 e PM-08. Houve um decréscimo até campanha do dia 22/jun, após uma retomada crescente na concentração atingindo valores máximos na campanha do dia 06/jul. Constatou-se que também para avaliação do PCE/TCE a campanha do dia 06/jul, apresentou maiores concentrações em todo o estudo realizado.

Ao analisar a última campanha a qual foi executada após 39 dias da última aplicação, verificou-se um aumento significativo na concentração dos compostos (FIGURA 31).



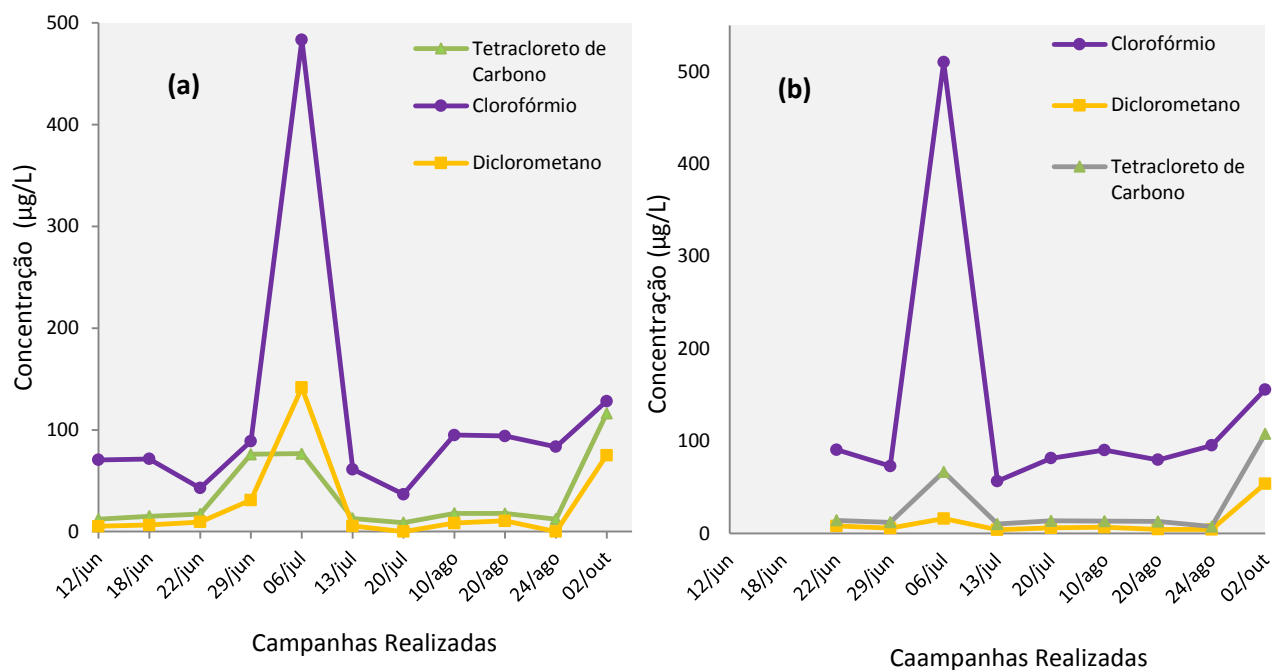


FIGURA 31 – (A) COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS NO POÇO PM-01, (B) COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS NO POÇO PM-11.

A FIGURA 32 ilustra o comportamento similar dos compostos orgânicos também junto ao PM-12.

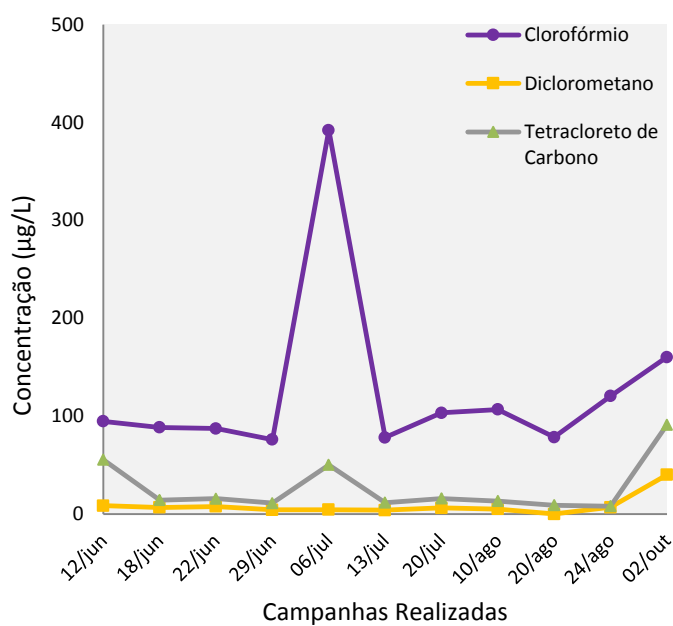


FIGURA 32 – COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS NO POÇO PM-12.

Analogamente aos poços de aplicação de permanganato de potássio, os contaminantes tiveram o mesmo comportamento nos poços jusantes FIGURA 31(a), PM-01 e FIGURA 31 (b), PM-11 e FIGURA 32, PM-12, sendo a campanha do dia 06/jul, o ponto de maior concentração observado para todos os compostos analisados. Desta forma não se pode afirmar uma interação do oxidante com os compostos orgânicos. Estas alterações observadas, provavelmente estão justificadas, pelas condicionantes naturais, do que uma influência oxidativa.

Uma vez que não ocorreu alteração significativa nos poços jusantes, também para outros compostos, de maior facilidade em se oxidarem, ficou comprovado que o permanganato de potássio não atingiu a região mais baixa do terreno (PM-11 e PM-12). Da mesma forma pode-se afirmar que o PM-01 localizado na parte superior do terreno também não foi afetado.

Além da heterogeneidade do aquífero local, a dificuldade no transporte do oxidante para fora da área de aplicação ocorre devido à redução da permeabilidade do meio. Isto ocorre pelo acúmulo do dióxido de manganês nos poros, cujo comportamento também foi relatado por Huling e Bruce (2006).

## 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos indicaram que sistema de carvão ativado demonstrou-se eficiente para remoção dos contaminantes, uma vez que promoveu a redução de 95% da concentração inicial do PCE e 90% do TCE nos primeiros meses de operação. O carvão ativado apresentou excelente desempenho nas elevadas concentrações de PCE, comprovando seu elevado potencial de remoção para os VOCs. A estabilização dos resultados nos últimos monitoramentos deve-se ao fato da saturação do carvão ativado após um ano de funcionamento do sistema. Portanto, estima-se que após a substituição do carvão o sistema retome a eficiência inicial.

Os ensaios laboratoriais permitiram visualizar as condicionantes reacionais do permanganato de potássio com os compostos orgânicos. A interação física, ou seja, o contato do oxidante com o PCE ficou muitas vezes limitado em função da dificuldade de solubilização do composto orgânico, tendo em vista sua densidade ser maior que a água.

Os resultados no âmbito laboratorial indicaram que, para o TCE, um pequeno tempo de contato (90 min.), foi suficiente para degradação quase que total do composto. Além disso, os experimentos com as amostras originais comprovaram que permanganato reage fortemente com demais substâncias do meio físico, o que sugere à necessidade de estudar previamente a demanda natural de oxidante do solo.

A aplicação do permanganato de potássio na área impactada da empresa, junto aos poços locados sobre a fonte de contaminação (PM-05/PM-08), foi eficaz, pois promoveu redução nas concentrações de PCE/TCE acima de 90%, imediatamente após a primeira aplicação. Nas campanhas subsequentes não foram observados efeitos relevantes do permanganato.

A geologia local, composta fundamentalmente por argila siltosa, influenciou diretamente na dispersão do oxidante no aquífero, impossibilitando sua ação junto os poços jusantes (PM-01, PM-11 e PM-12). Em muitas campanhas de aplicação de permanganato de potássio foi constatado o efeito rebote (*Rebound Effect*), decorrente da precipitação do dióxido de manganês, o que resultou em aumentos e diminuições bruscas na concentração dos contaminantes. Estas oscilações na concentração do PCE/TCE ocorreram porque permanganato de potássio foi também consumido pela

matéria orgânica e outras substâncias presentes no meio, fazendo com que ocorresse a liberação para água subterrânea dos compostos que estavam adsorvidos.

O efeito do permanganato nos demais contaminantes presentes no terreno da empresa também foi observado durante as três primeiras semanas nos poços de aplicação, pois promoveu a redução na concentração do clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono. No entanto não exerceu nenhuma influência nos poços jusantes devido ao comprometimento no transporte do oxidante no meio argiloso. O emprego de diferentes dosagens de permanganato de potássio não influenciou na remoção dos contaminantes, considerando a geologia local e aplicação sem pressão. Contudo, ficou comprovado que a oxidação *in situ* com permanganato pode ser exitosa na remediação de compostos orgânicos clorados, desde que aplicada sob pressão, a fim de aumentar o raio de influência do oxidante.

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram estabelecer um detalhamento sobre a aplicação do carvão ativado e permanganato de potássio em sistemas de remediação de águas subterrâneas contaminadas por PCE/TCE. Contudo, estudos adicionais podem ser desenvolvidos, de forma a atender a especificidade das condicionantes geoquímicas, que não puderam ser tratadas no âmbito desta dissertação. Tais estudos futuros, recomendados são: determinação da demanda oxidante natural do solo; monitoramento da presença de outras substâncias concorrente para o processo de oxidação, como metais dissolvidos; monitoramento da presença do permanganato juntos aos poços de interesse, através de análises colorimétricas; aplicação de permanganato de potássio sob pressão através do uso de uma sonda do tipo *direct push*; desenvolvimento de um fator para diferenciar o efeito rebote de um aumento da contaminação da área.

## REFERÊNCIAS

ÁVILA, L. Investigação Preliminar de Passivos Ambientais. **Revista Meio Ambiente Industrial**, Edição 65. nº 44. Edição Janeiro/fevereiro de 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15492/2007**. Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento. *Rio de Janeiro, 2007*.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15495/2007**. Poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados. Parte 1: Projeto e construção. *Rio de Janeiro, 2007*.

American Society for Testing and Materials – ASTM. **ASTM D6771** Standard Practice for Low-Flow Purging and Sampling for Wells and Devices Used for Ground-Water Quality Investigations. Fevereiro, 2002.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed.622p. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BANTZ, I. Auswahl geeigneter CKW- Sanierungsverfahren, **Grundwassersanierung, IWS, Schriftenreihe** Band 18, p. 143-159. 1993

BEAR, J. **Dynamics of fluids in Porous Media**. Dover Publication, Inc. New York, 764 p. 1979.

BRASIL. **RESOLUÇÃO Nº420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br) Acesso em: jul. 2011.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água**. São Paulo, 1987.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Norma 6410 – Amostragem e Monitoramento das Águas Subterrâneas**. São Paulo, 1988.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Norma 06.010– — Anexo A – Orientação para Coleta de São Paulo**, novembro 1997.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. Projeto de cooperação técnica Brasil – Alemanha e GTZ – Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit. Ed. CETESB, 2ª ed. São Paulo, 2001. Disponível em [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br). Acesso em abril de 2012.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005:** São Paulo, 2005. Disponível em [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br). Acesso em agosto de 2012

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de diretoria nº 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007. Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas.** São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em julho de 2011

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental: Texto explicativo relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**, Dezembro de 2011. Disponível em [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br).. Acesso em outubro de 2012.

CUNHA, A. S. **Aplicação de técnicas químicas de remediação em áreas contaminadas por compostos organoclorados**. 101 f. Dissertação (Mestrado) – Geologia Sedimentar e Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

DIN- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN EN 27888**. Water quality; determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985); German version EN 27888:1993 DIN-adopted European Standard. November, 1993.

DIN- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN 38404-6**. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: physical and physico-chemical parameters (group C); determination of the oxidation reduction (redox) potential (C 6). Deutsches Institut Für Normung E.V. (German National Standard). Maio, 1984.

DIN- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN 38404-10**: German standard methods for the examination of water, waste water and sludge: physical and

physicochemical parameters (group C); determination of calcite saturation of water (C 10), German National Standard, Abril, 1995.

DIN- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN 38409-41**. German Standard Methods for Examination of Water, Waste Water and Sludge; Summary Action and Material Characteristic Parameters (Group H); Determination of the Chemical Oxygen Demand (COD) in the Range over 15 mg/l (H41) German National Standard. Dezembro, 1980

DVGW, Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure, **Schriftfkenreihe Wasser**, nº. 206, Kurs, nº. 6. 1987.

DOLFING, J. EEKERT; M. V.; SEECHS, A.; VOGAN, J. e MUELLER, J. *In situ* Chemical Reduction (ISCR) Technologies: Significance of Low Eh Reactions. **Soil & Sediment Contamination**. V.17: .2007.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 5021A**. Volatile organic compounds in various sample matrices using equilibrium headspace analysis. Junho, 2003. Disponível: [http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/5021a\\_r1.pdf](http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/5021a_r1.pdf). Acesso em janeiro de 2012.

EPA CALIFORNIA: ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Public Health Goal for Trichloroethylene in Drinking Water**. Fevereiro, 1999.

ESKE, S. J. T; LOEBMANN S. e HART, S. T. Oxidação química in situ: previsão para o uso de permanganato de potássio no estado de São Paulo. **Áreas contaminadas: remediação e redensenvolvimento**. São Paulo: Signus Editora, 2005. pag. 105-111.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology** Merrill Publishing Company, Upper Sadde River. 691p. New Jersey, 1994.

FISCHER, A.J., E.A. ROWAN e SPALDING, R.F. **VOCs in Groundwater Influenced by Large Scale Withdrawals**. Ground Water, 1987.

HARTE, P. T.; SMITH, T. E.; WILLIAMS, J. H.; DEGNAM, J. R. Time series geophysical monitoring of permanganate injections and in situ chemical oxidation of PCE, OU1 area, Savage Superfund Site, Milford, NH, USA. **Journal of Contaminant Hydrology**. v 132, p. 58-74. February de 2012.

HOOD, E. D., THOMSON, N. R., GROSSI, D., FARQUHAR, G. J. **Experimental determination of the kinetic rate law for the oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate.** Chemosphere. 40: 1383-1388.1999

HULLING, S. G. e BRUCE, E. P. ***In situ* Chemical Oxidation.** Engineering Issue. United States Environmental Protection Agency EPA, 2006.

HULLING, S. G.; WEAVER, J. W. **Dense non aqueous phase liquids, Ground Water Issue,** EPA/540/4-91-002, U.S.E.PA, R.S. Kerr Environ. Res. Lab., Ada, OK, 21p. 1991.

KLAAS, N.; BRAUN, J.; TRÖTSCHLER e HETZER, S. **Machbarkeitsstudie zum Einsatz von chemischer Oxidation zur Sanierung von CKW- Kontaminationen** (Quellensanierung), VEGAS/ Abschlusshericht BWPLUS, Mai 2007.

KERN, F. **Grundwasserreinigung bei der Bearbeitung von Altlasten und Schadenfällen.** Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 1995.

MACKAY, D. M; FREYBERG, D. L.; ROBERTS, P. V.; and CHERRY, J A. A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer. Approach and Overview of Plume Movement. **Water Resources Research.** Vol. 22, Nº. 13, p. 2017-2029. 1986

NOBRE, M. M.; NOBRE, R. C. M.. Remediação dos solos: técnicas alternativas melhoram desempenho. **Química e Derivados**, São Paulo, n. 417, p. 3, jul. 2003. Disponível em:[www.quimica.com.br/revista/qd417/solo3.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd417/solo3.htm). Acesso em: 15 ago. 2012.

PANKOV, J. K.; CHERRY, J.A. **Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater.** Canadá, Ontário, 1996.

PREFEITURA MUNICIPAL DE CURITIBA. **DECRETO Nº1190 de 14 de dezembro de 2004.** Ficam definidos no Município de Curitiba, os parâmetros de referência para qualidade de solo e água subterrânea.

RUSSELL, H. H.; MATHEWS, J. E. e SEWELL, G. W. **EPA Ground water Issue: TCE Removal from Contaminated Soil and Ground Water.** EPA/540/S-92-002, January, 1992.



SCIULLI, B. E. **Remediação do composto tetracloroeteno em subsuperfície através do processo de oxidação química *in situ* (ISCO)**. 127pf. Dissertação (Mestrado em Hidrogeologia e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2008.

SEOL, Y.; SCHWARTZ, F. W.; LEE, S.. Oxidation of Binary DNAPL Mixtures Using Potassium Permanganate with a Phase Transfer Catalyst. **Groundwater Monitoring and Remediation**. Volume 21. Issue 2. p.124-132. Maio 2001

SCHIANETZ, B. **Passivos ambientais: Levantamento histórico, avaliação da periculosidade e ações de recuperação**. 1ed. Curitiba: SENAI, 1999.

SINZ, St. H. Sanierung eines Lösemittelschadens mit dem Absorptionsverfahren In: **Grundwassersanierung, IWS, Schriftenreihe**, Band 18, p.. 183-186. 1993.

SUTHERSAN S. S e PAYNE, F. C. **In situ remediation engineering**. 1ed. Florida: CRC Press, 2005.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA/600/8-69/046**. Soil Sampling Quality Assurance User\*s Guide Environmental Protection Systems Laboratory . 2ª. Ed. Las Vegas: março de 1989

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA/540/S-95/504**. Ground Water Issue – Low-Flow (Minimal Drawdown) Groundwater Sampling Procedures. Las Vegas: Abril,1996.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA/600/R-98-128**. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. United States, Washington, DC, September, 1998.

YAN, E. Y. e SCHWARTZ, F. W.. Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by Permanganate. **Environmental Science and Technology**, v. 34, pp. 2535-2541. 2000.